

溶湯発泡法による  
ポーラス Zn-22Al 超塑性合金の開発

首都大学東京大学院 システムデザイン研究科  
システムデザイン専攻 航空宇宙システム工学域

関戸 健治

# 目次

## 要旨

## 第 1 章 序論

1.1	研究背景	1
1.2	超塑性	3
1.2.1	超塑性の変形機構	4
1.2.2	Zn-22Al 共析合金	6
1.3	ポーラス金属とその作製方法	9
1.3.1	ポーラス金属の種類	9
1.3.2	クローズドセル型ポーラス金属の作製方法	10
1.4	ポーラス金属の圧縮特性	14
1.5	本研究の目的と論文の構成	16
第 1 章参考文献		18

## 第 2 章 粉末法によるポーラス Zn-22Al 合金の作製

2.1	緒言	25
2.2	実験方法	25
2.2.1	プリカーサの作製	25
2.2.2	発泡試験	31
2.2.3	室温圧縮試験	34
2.3	実験結果	36
2.3.1	プリカーサ	36
2.3.2	発泡試験結果	37
2.3.3	セル壁の微細構造	47
2.3.4	圧縮試験結果	49
2.4	考察	51
2.4.1	セル形態に及ぼす発泡条件の影響	51

2.4.2	圧縮特性に及ぼすセル形態の異方性	52
2.5	結言	54
第2章参考文献		56
第3章 溶湯発泡法によるポーラス Zn-22Al 合金の作製		
3.1	緒言	57
3.2	実験方法	57
3.2.1	発泡試験	57
3.2.2	セル形態の解析	62
3.2.3	室温圧縮試験	63
3.3	実験結果	64
3.3.1	発泡試験結果	64
3.3.2	圧縮試験結果	71
3.4	考察	77
3.4.1	セル形態に及ぼす発泡条件の影響	77
3.4.2	圧縮特性に及ぼす試験片サイズの影響	81
3.5	結言	83
第3章参考文献		85
第4章 アルミナ粒子添加ポーラス Zn-22Al 合金の作製		
4.1	緒言	87
4.2	実験方法	88
4.2.1	発泡試験	88
4.2.2	セル形態の解析	92
4.2.3	室温圧縮試験	92
4.3	実験結果	93
4.3.1	発泡試験結果	93
4.3.2	圧縮試験結果	103
4.4	考察	107
4.4.1	セル形態に及ぼす発泡条件の影響	107

4.4.2	圧縮特性に及ぼすアルミナ粒子添加の影響	109
4.5	結言	109
第4章参考文献		110
第5章 ポーラス Zn-22Al 合金の超塑性特性		
5.1	緒言	111
5.2	実験方法	111
5.2.1	発泡体の作製	111
5.2.2	高温引張試験	112
5.2.3	高温圧縮試験	113
5.3	実験結果	113
5.3.1	高温引張試験結果	113
5.3.2	高温圧縮試験結果	115
5.4	考察	123
5.4.1	Zn-22Al 合金の超塑性特性	123
5.4.2	ポーラス Zn-22Al 合金の構成方程式	126
5.5	結言	132
第5章参考文献		133
第6章 結論		135
研究業績		138
謝辞		140



# 要旨

ポーラス金属は内部に多数の細かな気孔を有する超軽量金属材料のことで、その多くが実用金属で最も軽量なマグネシウム合金よりも比重が小さい。ポーラス金属の大きな特徴に衝撃吸収特性が挙げられる。超軽量で衝撃吸収特性を有するポーラス金属は航空宇宙機、自動車、鉄道などの輸送機への適用が進められ、最近国内外で製造技術の研究開発が盛んに行われている。典型的なポーラス金属であるポーラスアルミニウムは発泡高分子材料と比較して高い降伏強度を示しているため、優れた衝撃吸収材料として知られている。しかしながら、ポーラスアルミニウムは延性が低く、融点が 933K と高いため生産コストが高く、さらに制振性を示さない。筆者はポーラス金属の母材として典型的な超塑性合金である Zn-22Al 合金に着目した。Zn-22Al 合金は、熱処理のみで超塑性に必要な微細な結晶粒が簡単に得られる超塑性材料として知られており、融点も 753K と低く制振性に優れる。超塑性は引張変形において局部収縮を生じることなく数百%以上の巨大な伸びを示す性質の他に、変形応力に対するひずみ速度感受性指数( $m$  値)が高い。筆者は、超塑性変形を利用することで、延性が低いというポーラスアルミニウムの問題点を解決できると考えた。

本論文は、作製方法として粉末法と溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製を行い、セル形態に及ぼす発泡条件の影響を考察し、さらにポーラス Zn-22Al 合金の機械的特性を明らかにすることを目的とする。

本論文は以下の 6 章で構成される。

第 1 章の序論では、本研究の背景を述べるとともに、超塑性、金属を多孔質にする利点、そして本研究の目的を述べた。

第 2 章では、比較的簡単な製造方法である粉末法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製を試みた。Zn-22Al 合金粉末と発泡剤として水素化チタン粉末との混合粉末を一軸で加圧圧粉し、得られた前駆体(プリカーサ)を円筒パイプ内で発泡を行い、発泡条件による気孔率やセル形態の変化を調査した。その結果、発泡温度 873K、保持時間 1200s、発泡剤添加量 2mass% の条件で、気孔率 70% のポーラス Zn-22Al 合金を作製することができた。しかしながら、ほぼ全ての発泡条件において気孔形状は扁平となっており、異方性が確認された。これは、一軸圧粉することによってプリカーサに異方性が生じたためと考えられる。

第 3 章では、量産性が高い溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製を試みた。

Zn-22Al 合金を黒鉛るつぽに入れて熔融させ、900rpm で攪拌しながら発泡剤として水素化チタン粉末を添加して発泡を行い、発泡条件による気孔率やセル形態の変化を調査した。その結果、発泡温度 753K、発泡時間 20s、発泡剤添加量 1mass% の条件で、気孔率 73% のポーラス Zn-22Al 合金を作製することができた。気孔形状は等方的で、平均気孔径が 2.2mm の均一なセル形態が確認された。溶湯の攪拌トルクを計測したところ、753K 以下で大きく上昇することを確認した。発泡温度が低くなると 753K で溶湯が半凝固状態となり、粘度が大きくなることで重力による溶湯の排水(ドレナージ)が抑制されるため気孔率が増加するが、さらに低くなると発泡が抑制されるため気孔率が減少することを明らかにした。

第 4 章では、発泡安定化のためアルミナ粒子を添加し溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製を試みた。あらかじめ溶湯中にアルミナ粒子を添加することで、溶湯発泡法で作製する際に問題となる重力によるドレナージや気泡の合体を抑制でき、さらに気孔率を増加させることができると考えられる。アルミナの粒子径や添加量による気孔率やセル形態の変化を調査した結果、アルミナ粒子径 1 $\mu$ m、添加量 2vol.% の条件で、気孔率 67%、平均気孔径 2.0mm のポーラス Zn-22Al 合金を作製することができた。また、室温圧縮試験を行った結果、アルミナ粒子を添加した発泡体は分散強化により、無添加の発泡体と比較して高い変形応力を示すことが分かった。しかしながら、 $m$  値は無添加と比較して低下しており、超塑性特性が減少することを確認した。これは、粒子の分散により粒界すべりが抑制されたためと考えられる。

第 5 章では、第 3 章で作製した異なる気孔率のポーラス Zn-22Al 合金を用いて高温圧縮試験を行い、超塑性特性を調査した。その結果、超塑性変形により延性的な圧縮挙動を示した。気孔率にかかわらず低ひずみ速度域において  $m=0.55$ 、高ひずみ速度域において  $m=0.20$  であり、緻密な Zn-22Al 合金と同様の高い  $m$  値を示したが、局所的な変形が形成しているため初期ひずみ速度よりも局所ひずみ速度を考慮しなければいけないことを明らかにした。これを基にして、筆者は従来のポーラス金属の変形応力と相対密度の関係式に  $m$  値と局所変形の要素を加え、 $m$  値が高いポーラス Zn-22Al 合金の変形挙動を定量的に説明できる新しい構成方程式を導出した。

第 6 章では、これまでの章をまとめ、結論を述べた。

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

最近、製造技術の研究開発が進みつつあるポーラス金属は、実用金属で最も軽量のマグネシウム合金による軽量化を超える、いわば緻密材の軽量化の限界を超える軽量化を実現するものである。金属をポーラス化することにより、輸送用機械における構造部分のアルミニウム化や電機製品におけるマグネシウム化を上回る超軽量化を可能にし、機械産業における軽量化ニーズに応えることができる。またポーラス金属は、多孔質で比表面積が大きい構造のため、セル形態によって断熱性、吸音性、通気性、熱伝導性、衝撃吸収性など、様々な機能を有する機能性材料としても有望である[1,2]。特に衝撃吸収性に関しては、自動車[3]、航空宇宙機[4]、鉄道[5]など輸送機器の分野において非常に重要な特性であるため、注目されている。

自動車、航空機産業では近年、地球環境のため二酸化炭素や窒素酸化物の排出量、加えて原油価格高騰が問題となっており、これを解決するために燃費の向上が望まれる。燃費を向上させるための一つの手段として軽量化が挙げられるが、一般に自動車の構造重量を 100 kg 軽くすれば約 1 km/l の燃費が向上する[6]。そして自動車の構造部分の約 20%はポーラス金属で代替できると推察されており、これは車両 1 台当たり 60 kg の軽量化をもたらすことができ[7]、さらには上述のような断熱、吸音特性の向上も期待される。航空宇宙分野では軽量化の他に量産性や加工性の観点から、アリアン 5 のノーズコーン(図 1.1)に発泡アルミニウムサンドウィッチ構造(Aluminum Foam Sandwiches: AFS)が試験的に導入された[4]。最終的な要素の形状に加工してから接着剤などを用いて接着しなければならない従来のサンドウィッチ構造と比較して、このサンドウィッチ構造は接合方法に自由度があり、溶接にも適している。

ポーラス金属は軽量性の他に優れた衝撃吸収特性を有している。特に、典型的なクローズドセル型ポーラス金属であるポーラスアルミニウムは、スポンジのような発泡高分子材料(ポリマーフォーム)と比較して高い降伏強度を示しているため、優れた衝撃吸収材料として知られており、多くの研究結果が報告されている[8-13]。実際に、自動車のクラッシュボックスとしてポーラスアルミニウムを適用することも検討されている[14]。このポーラスアル

ミニウムは主にアルミニウムを溶融させ、その溶湯に気泡を入れ込んだり、直接発泡させたりする液相法を利用して製造される。しかしながら、このような製造法で作製する場合、母材の純アルミニウムの融点である 933 K より高い温度に保つ必要があり、それによって生産コストが高くなるという問題点がある。さらにポーラスアルミニウムは延性も低く、引張などの塑性変形を加えると局所変形が生じて部分的なセル構造の崩壊を引き起こす(図 1.2)。

本研究ではポーラス金属に超塑性特性を付加させることに着目した。Zn-22Al 合金は、熱処理のみで超塑性に必要な微細な結晶粒が簡単に得られる超塑性材料として知られており、融点(液相線温度)も 753 K と低く制振性に優れる。超塑性は引張変形において局部収縮を生じることなく数百%以上の巨大な伸びを示す性質の他に、変形応力に対するひずみ速度感受性指数( $m$  値)が高い。この超塑性変形を利用することで、延性が低いというポーラスアルミニウムの問題点を解決できると考えた(図 1.2)。例えば、単純なサンドウィッチ構造の板材を自由に塑性加工したり、パイプ材に充填したものに曲げ加工や引張加工を加えることも可能となる。

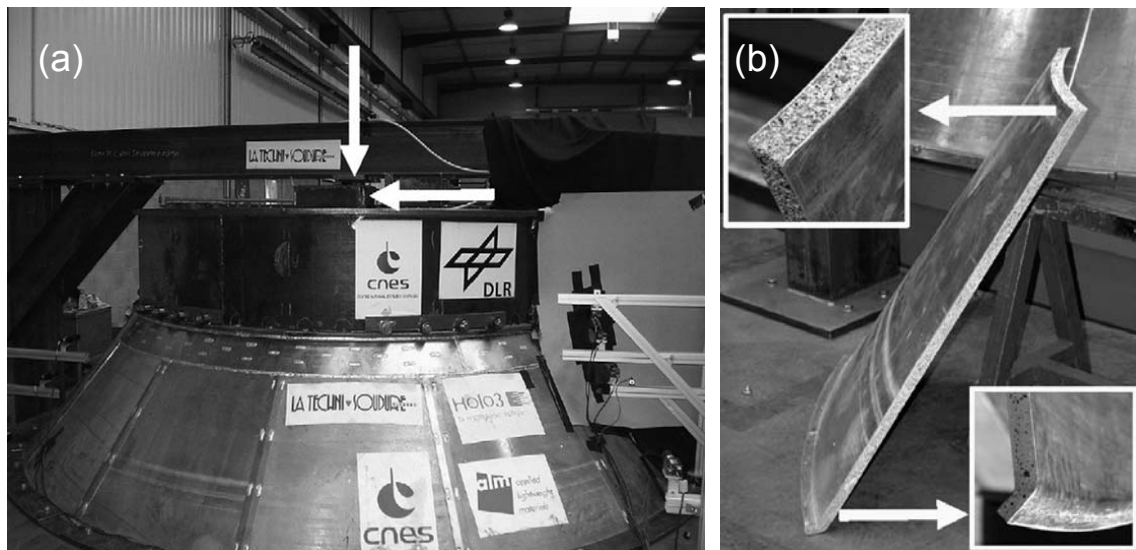


図 1.1 アリアン 5 ロケットのノーズコーン部[4] (a)外観写真 (b)断面写真

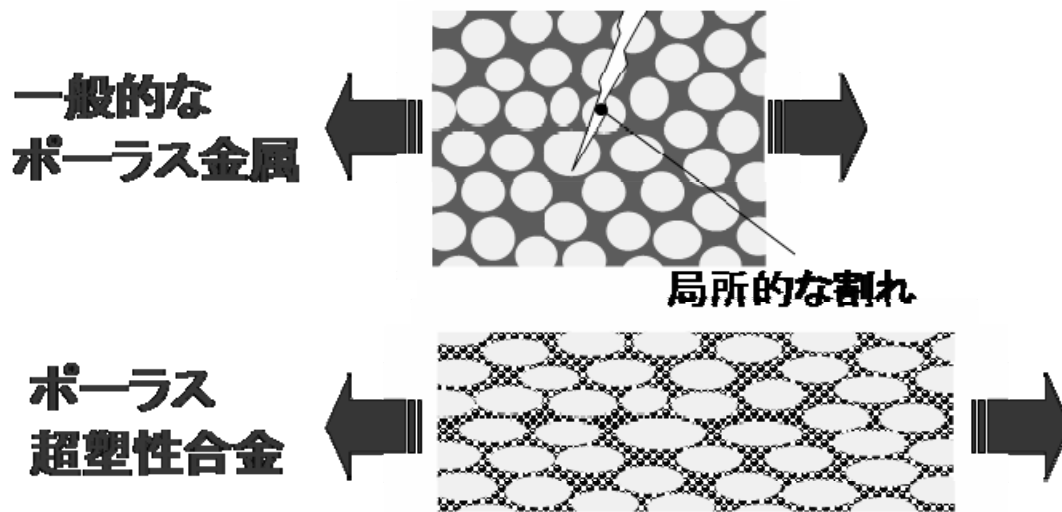


図 1.2 ポーラス超塑性合金の塑性加工

## 1.2 超塑性

超塑性とは日本工業規格 JIS H7007 において、「多結晶材料の引張変形において、変形応力が高いひずみ速度依存性を示し、局部収縮(ネッキング)を生じることなく数百%以上の巨大な伸びを示す現象」と定められている[15]。通常、金属材料は引っ張るとネッキングが生じるが、超塑性材料は特定の温度範囲で引張ると、ある速度範囲でしかも小さな変形抵抗でネッキングを生じずに非常に大きな伸びを示す。これは材料自体の内部要因が、外部要因と無理のない釣り合いが保たれた結果発生するものである。この現象は 1934 年に C. E. Pearson によって Bi-Sn 共晶合金を用いることで初めて発見された[16]。その後、W. A. Backofen ら[17]の超塑性合金に関する文献を基に、E. E. Underwood ら[18]により超塑性という呼称で公表されると、各国で超塑性研究が活発に行われるようになった。この延性が著しく大きい、加工力が小さい、低い圧力で圧着しやすいなど、超塑性の性質を有効に利用したものが超塑性成形で、塑性加工を主として様々な金属加工技術が開発されており、航空機、自動車、鉄道などの部材成形に使用されている[19,20]。

超塑性はその変形機構より微細粒超塑性和内部応力超塑性に分類される。微細粒超塑性とは、一般に使われている金属材料の結晶よりも著しく微細で等軸な結晶粒といった特徴的な構造条件下において生じる超塑性である。微細な結晶粒が粒界すべりを起こすことにより、非常に大きな延性を示す。これまで明らかにされたものの大部分は、共析または共晶

合金でその大きさも、強さも、ほぼ同じ程度の二相等軸組織を持ち、塑性変形に伴う結晶粒の成長が少ないことを特徴としている。およそその目安として、平均結晶粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下、約  $0.5T_m$  以上の温度、ひずみ速度  $10^{-5}\sim 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$  で発現するとされている。ここで、 $T_m$  は融点の絶対温度である[21]。それに対して内部応力超塑性とは、拡散同素変態の過程で応力を加えると発生する超塑性である。一定の荷重を加えておいて、ある変態温度区間を上下する温度サイクルを与えると、サイクルごとに大きな変形が生じ、多数サイクルを繰り返すことによって、全体として異常に大きな延性を示すようになる。一般的に超塑性といえは微細粒超塑性のことを指す。

超塑性は低ひずみ速度、高温で発現するとされているが、結晶粒微細化の技術が発達してからひずみ速度  $10^{-2}\ \text{s}^{-1}$  以上で発現する高速超塑性[22-26]、 $0.5T_m$  以下の温度で発現する低温超塑性[26,27]、あるいはその両方を同時に発現する超塑性が開発された。さらに近年、金属だけでなく、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定型正方晶  $\text{ZrO}_2(\text{Y-TZP})$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  スピネル、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  から構成される複合セラミックスでも超塑性が発現することが発見された[28,29]。

### 1.2.1 超塑性の変形機構

微細粒超塑性は微細で等軸な結晶粒が存在することによって超塑性を示す。一般に微細な結晶粒をもつ材料は、式(1.1)に示すような Hall-Petch の関係と呼ばれる、結晶粒径  $d$  が小さいほど降伏応力  $\sigma_Y$  が大きくなるという関係がある。

$$\sigma_Y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (1.1)$$

ここで、 $\sigma_0$  と  $K$  は材料固有の定数である。しかしながら、超塑性材料に超塑性が生じる条件下で変形をさせると、前述したように小さな変形応力で非常に大きな伸びを示す。つまり、結晶粒が微細であるにもかかわらず見かけ上は非常に延性的な変形挙動を示す。これは、変形機構が異なることによるものである。一般的な多結晶金属材料と超塑性材料の変形機構の模式図は図 1.3 で示される[30,32]。一般的な金属の塑性変形は結晶粒径そのものが伸びることにより変形するが、超塑性変形は隣り合う結晶粒が粒界すべりによって等軸晶を保ったまま位置が変化し、それが連続的に起こることによって巨視的には巨大な伸びを示す。これは粒界すべり (GBS: Grain Boundary Sliding) と呼ばれ、微細粒超塑性独特の現象ではなく、クリープ変形中や室温変形でもある程度発生する。粒界すべりの影響は、式(1.2)のように粒界すべりの寄与率  $\xi$  を用いて評価される[32]。

$$\xi = \frac{\varepsilon_{\text{gbs}}}{\varepsilon_t} \quad (1.2)$$

ここで  $\varepsilon_t$  は全ひずみ、 $\varepsilon_{\text{gbs}}$  は粒界すべりによるひずみである。超塑性変形における粒界すべりの寄与率は、50～70%の値となる。したがって、超塑性は変形に占める粒界すべりの寄与率が高いことを特徴とした高温変形であることが言える。

超塑性を示す指標として、変形応力に対するひずみ速度感受性指数( $m$  値)がある。定常状態変形における変形応力  $\sigma$  とひずみ速度  $\dot{\varepsilon}$  の関係は式(1.2)で示される。

$$\sigma = C\dot{\varepsilon}^m \quad (1.3)$$

ここで、 $C$  は温度に依存する定数である。 $m$  値の範囲は  $0 < m \leq 1$  であり、同じ材料でも温度やひずみ速度によって変化する。この式(1.3)から分かるように、 $m$  値は変形応力  $\sigma$  とひずみ速度  $\dot{\varepsilon}$  の両対数プロットの傾き、すなわち式(1.4)より求めることができる。

$$m = \frac{\delta \ln \sigma}{\delta \ln \dot{\varepsilon}} \quad (1.4)$$

超塑性材料は  $m$  値が他の金属材料よりも高く、この  $m$  値が大きいほど、僅かなひずみ速度の変動に対しては大きく変化することになる。つまり、ネッキングが発生するとその部分のひずみ速度が増加するため変形応力も急増し、ネッキングの発達が阻止されることになる。一般に、破断伸びが 200%以上、 $m$  値が 0.3 以上であることが超塑性挙動発現の判断基準とされている。超塑性の機械的特性に関して多くの研究結果が報告されており、式(1.3)は式(1.5)のような拡散制御プロセスに拡張されることが知られている[33]。

$$\frac{\dot{\varepsilon}kT}{DGb} = A \left( \frac{b}{d} \right)^s \left( \frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (1.5a)$$

ただし

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) \quad (1.5b)$$

ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $D$  は拡散係数、 $G$  は剛性率、 $b$  はバーガースベクトル、 $A$  は定数、 $s$  は粒径指数、 $n$  は応力指数、 $Q$  は活性化エネルギー、 $D_0$  は拡散頻度因子である。また、応力指数は  $m$  値の逆数である。基本的に、超塑性の構成方程式は粒界拡散支配で  $n = 2$  及び  $s = 3$ 、粒内拡散支配で  $n = 2$  及び  $s = 2$  となる[31]。式(1.5)は式(1.1)と異なり結晶粒径が大きいほど変形応力が高くなる。このように、超塑性変形は通常の塑性変形とは全く変形機構が異なる。

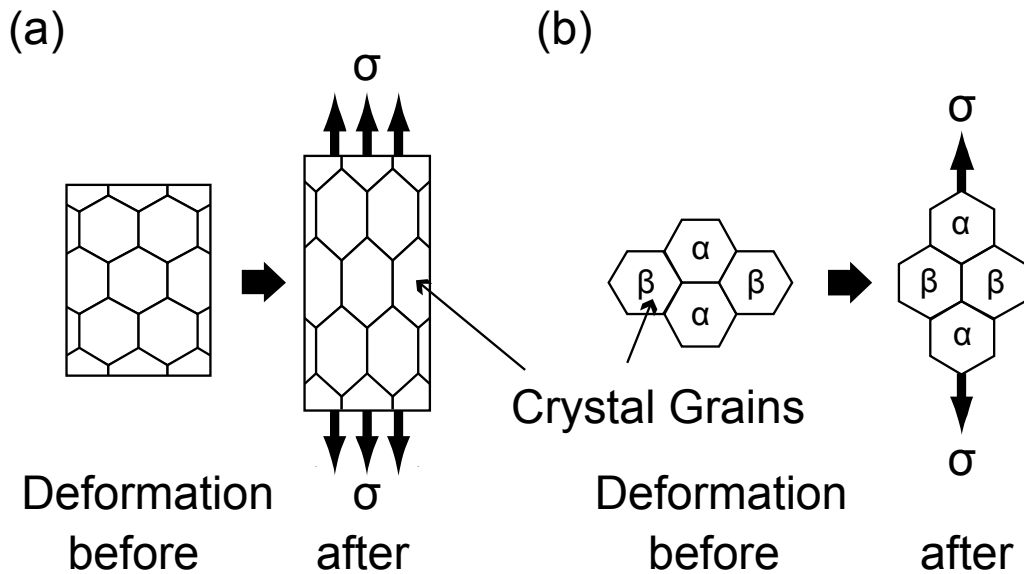


図 1.3 変形機構の模式図 (a)一般的な多結晶金属材料 (b)超塑性材料

### 1.2.2 Zn-22Al 共析合金

本研究で用いた Zn-22Al 合金は、様々な室内実験や研究において広く用いられてきた、標準的な微細粒超塑性材料である[32-47]。図 1.4 に Zn-Al 系平衡状態図を示す。Zn-22Al 合金は共析合金であり、液相線温度は 753 K、固相線温度は 693 K、共析温度はである。引張変形において、微細粒超塑性が発現する条件は、前述した通り平均結晶粒径 10  $\mu\text{m}$  以下及び約  $0.5T_m$  以上の温度とされているが、Zn-22Al 合金は共析組織を有しているため、機械加工なしに溶体化処理のみでこのような微細で等軸な結晶粒が得られる材料として知られている。また、融点が低いため、室温でもある程度の超塑性特性が得られる。さらに、平均結晶粒径を 1  $\mu\text{m}$  以下まで微細化させることで、より低温、より広いひずみ速度域でも超塑性が発現するということが明らかになっている[48-60]。超塑性材料である Zn-22Al 合金が実際に超塑性変形した例を図 1.5 に示す[54]。実際にナノオーダーにまで微細化された結晶粒の Zn-22Al 合金は室温でも 0.2 という高い  $m$  値を示すことが報告されており[51,59,60]、そして、その特性を利用したメンテナンスフリーの住宅用制震ダンパが開発されている[56,58]。図 1.6 に Zn-22Al 合金の高温引張における伸び値及び変形応力とひずみ速度の関係を示す。多くの超塑性材料において、ひずみ速度による変形応力の変化は図 1.6(b)のような S 字曲線で表され、超塑性特性である  $m$  値によって領域 I、II、III と 3 つの領域に分けられる。中間ひずみ速度領域である領域 II では最も高い  $m$  値が得られるが、低、高ひずみ速度領域である



領域 I 及び III では領域 II よりも  $m$  値は低くなる。Zn-22Al 合金の超塑性特性は 423～503 K 付近の温度において、ひずみ速度  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  の範囲で  $m = 0.50$  と最も高くなることがわかる。

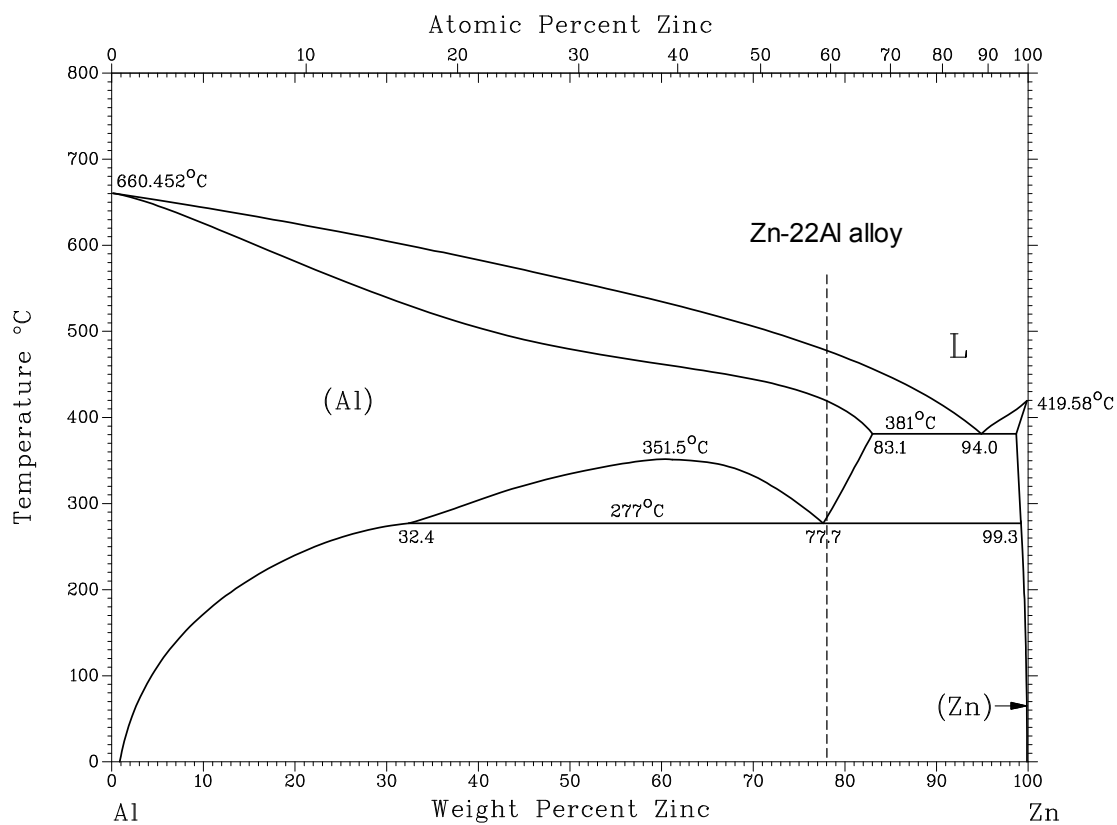


図 1.4 Zn-Al 二元系平衡状態図[61]

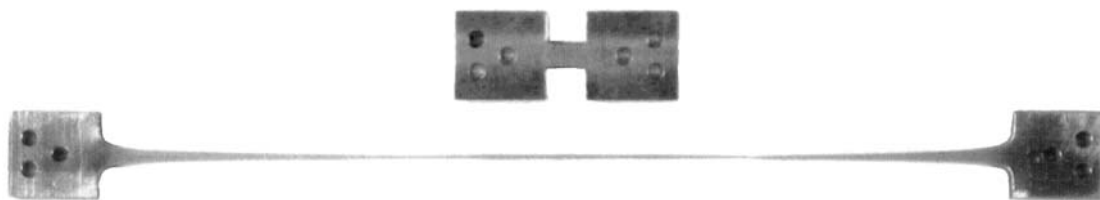


図 1.5 試験温度 473 K、ひずみ速度  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  における Zn-22Al 合金の超塑性変形[54]

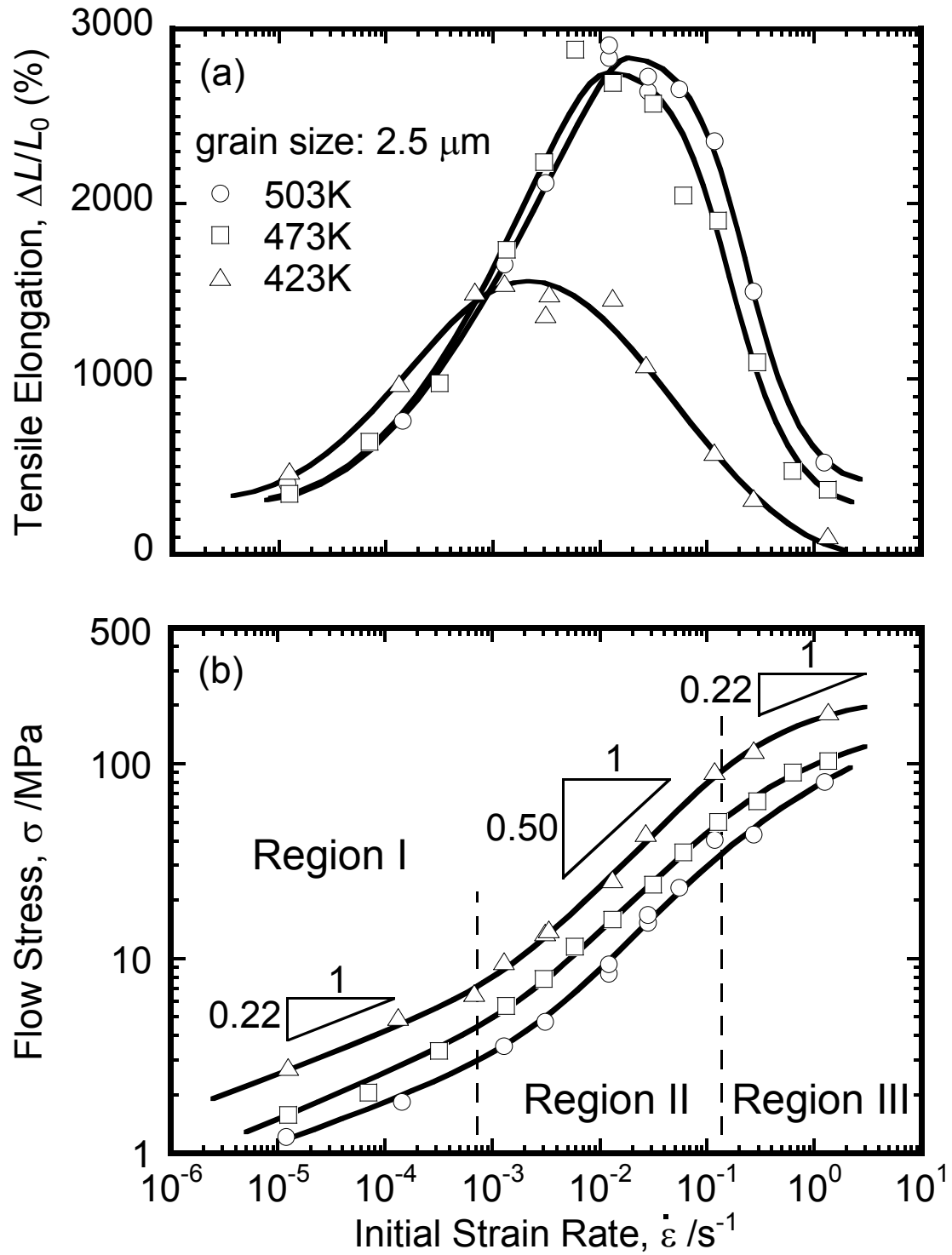


図 1.6 Zn-22Al 合金の初期ひずみ速度による(a)伸び値及び(b)変形応力の変化[38]

## 1.3 ポーラス金属とその作製方法

ポーラス金属はセル構造体の一種であり、金属内部に多数の気孔、空孔を有する金属である。金属内部に数多くの気孔を導入することによって、緻密体には見られない断熱性、吸音性、通気性、熱伝導性、衝撃吸収性など様々な優れた特性を示し、さらに製法によれば非常に超軽量なポーラス金属を作製することができるため、軽量化の観点でも利点を有している。そのため、多種多様な金属を母材とするポーラス金属が作製されている。

### 1.3.1 ポーラス金属の種類

ポーラス金属はセルの構造によってオープンセル型とクローズドセル型に分類される。図 1.7 に代表的なオープンセル型及びクローズドセル型ポーラス金属を示す。図 1.7(a)は住友電気工業株式会社が開発した Ni 製の Celmet、図 1.7(b)は神鋼鋼線工業株式会社が開発した Al 製の ALPORAS である。オープンセル型ポーラス金属は、一つ一つのセルが連続的に連なっているのが特徴で、流体透過性がある。このような特徴から、熱交換器、ヒートシンクやフィルターなどの応用が考えられている[62,63]。それに対してクローズドセル型ポーラス金属は、一つ一つのセルがそれぞれ独立して存在し、オープンセル型ポーラス金属と比較して強度があるため、衝撃吸収材料、断熱材料、加工法によっては吸音材料としての応用が考えられている[64]。しかしながら、気孔が存在するため緻密体と比較すると強度は著しく低い。そのため、合金化による強度の向上や、樹脂を用いることで強度を向上させるような研究も進められている[8]。

セルの大きさや形状によってもポーラス金属は分類される。数 mm オーダーのセルを有する一般的な発泡金属の他に、数 nm～数  $\mu\text{m}$  の微細なセルを有するナノポーラスや[65,66]、一方向性の気孔を有するロータス金属がある[67]。それに加えて母材金属によってポーラス金属の特性は大きく異なり、要求されるアプリケーションに応じて作り分けられる。

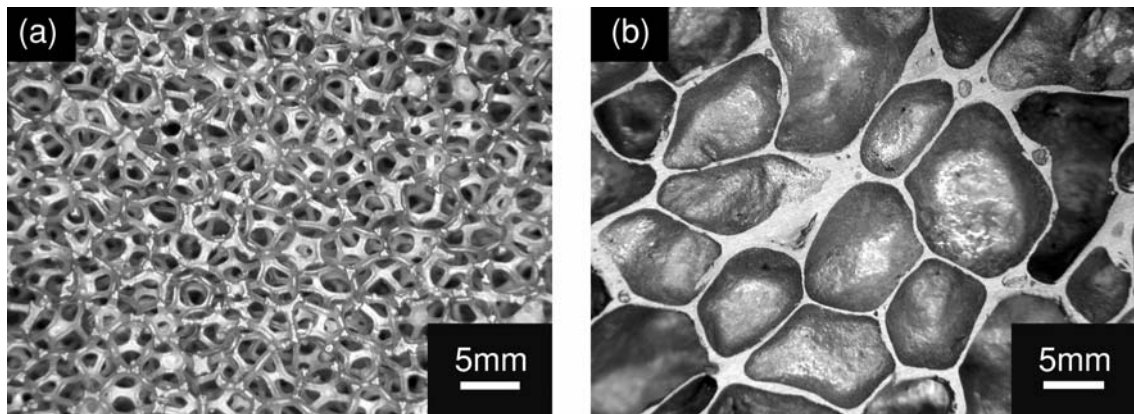


図 1.7 代表的なオープンセル型及びクローズドセル型ポーラス金属

(a)Celmet (b)ALPORAS

### 1.3.2 クローズドセル型ポーラス金属の作製方法

ポーラス金属の作製方法は様々な手法が提案されている[2,68-70]。図 1.8 に代表的なポーラス金属の作製方法を示す。ポーラス金属の作製方法は主にクローズドセル型とオープンセル型の 2 種類に大きく分けられる。クローズドセル型ポーラス金属を作製することができるのは、粉末法、溶湯発泡法、ガス溶解度差利用法、中空球焼結法、反応焼結法で、これらは主に母材の内部で発泡させて気孔を閉じ込めるプロセスが多い。本節では、この中でも特に研究が盛んな粉末法と溶湯発泡法の作製方法について後に概説する。ガス溶解度差利用法は、熔融金属におけるガス原子の溶解度が大きく、その固体金属中での固溶度が小さい場合、凝固時に固溶しきれないガスが気泡を形成することを利用している。この方法は主にロータス金属の作製に利用され、国内では大阪大学の中嶋、多根らにより研究されている[67]。中空球焼結法は、中空金属球(MHS: Metallic hollow sphere)を焼結して作製する方法である。得られるセル構造は、開・閉気孔複合型に分類されることもある。反応焼結法は、異種粉末同士を焼結し反応させる過程で、焼結体内部に生成される気孔を積極的に利用する方法である。一方、オープンセル型ポーラス金属を作製することができるのは、スペーサ法、繊維焼結法、脱合金化法、精密鋳造法、スラリー発泡法で、これらは主にセル壁部と空孔部を同時に構成し、後に空孔部のみを除去するプロセスが多い。スペーサ法は塩化ナトリウム、炭酸水素アンモニウム粒子など、流動水、加熱により消失する物質をスペーサとして利用し、鋳造あるいは粉末焼結した後にスペーサのみを除去する方法である[2]。スペーサの大きさや量を調整することで気孔率や気孔径の制御が容易となる。繊維焼結法は金属繊維の束を焼結して作製する方法である。脱合金化法は 2 元型合金から卑な

金属のみを電解液中で除去する方法である[65,66]。残った貴な金属は nm オーダーの気孔を有することから、この方法で作製されたポーラス金属はナノポーラス金属と呼ばれる。この方法は国内において東北大学の藤田ら、京都大学の馬淵、袴田らにより研究されている。精密鑄造法はまず模型をワックスで作製し、石膏などの鑄型を成型した後ワックスを溶かし出して、その鑄型に鑄造する方法である[2]。スラリー発泡法は発泡剤と金属粉末を含んだスラリーバインダーを発泡させた後、加熱することでバインダーを除去すると同時に金属を焼結し作製する[2]。これは、住友電気工業製の Celmet(図 1.7(a))を製造するための方法である。

粉末法とは、金属粉末を原料とし作製する方法であり、粉末冶金法(Powder metallurgy process: PM 法)とも呼ばれる。国内では主に名古屋大学の金武、小橋らにより用いられている。基本的な作製プロセスは、金属粉末や合金粉末と、粉末状の発泡剤とを混合し、ホットプレスや押し出しなどによって発泡前駆体(プリカーサ)を作製する。その後、そのプリカーサを融点域にまで加熱させ発泡させる[71,72]。図 1.9 に粉末法による作製方法の模式図を示す。この方法において、高気孔率の発泡体を作製するためには、十分に金属粉末と発泡剤とが均一に混合されること、充填率が 100%に近い緻密なプリカーサを作製すること、プリカーサを素早く均一に加熱することが重要である。大規模な装置を必要とせず、部材内部にプリカーサを入れて一緒に加熱することで near net shape 成形により発泡体を得られることが利点であるが、プリカーサの均一な加熱が困難であることから大きな発泡体を作製できないという問題がある。

溶湯発泡法とは、熔融金属を直接発泡させることでポーラス金属を作製する方法で、よく用いられる作製プロセスの一つである。代表的なポーラスアルミニウムである神鋼鋼線工業製の ALPORAS(図 1.7(b))を製造するための方法であり、国内では主に早稲田大学の中江、鈴木らにより用いられている。基本的な作製プロセスは、坩堝の中で金属を溶解させ、その熔融金属を発泡剤を用いて発泡させた後、凝固させることでポーラス金属を作製する[73-75]。図 1.10 に、溶湯発泡法による作製方法の模式図を示す。図 1.10(a)は溶湯内にガスを注入し発泡させ、ポーラス金属を得る手法である。図 1.10(b)は発泡剤を用いてガスを発生させ発泡し、ポーラス金属を得る手法である。このように熔融金属を発泡させる場合、気泡の合体や上昇などによって気泡が消失してしまわないように熔融金属の粘度を増加させる必要がある。そのため、熔融金属にカルシウムやセラミックス微粒子などを添加したり、合金の場合は固液共存状態である半凝固域で発泡を行ったりすることで粘性を上昇さ

せる必要がある。溶湯発泡法は、大量のポーラス金属を比較的容易に作製できるということや、プリカーサをほとんど作製することがないため低コストで作製することができるという利点がある。一方、機械的特性を向上させるために添加元素を加えると発泡や凝固のプロセスが変化するため、セル形態が影響を受けやすい。

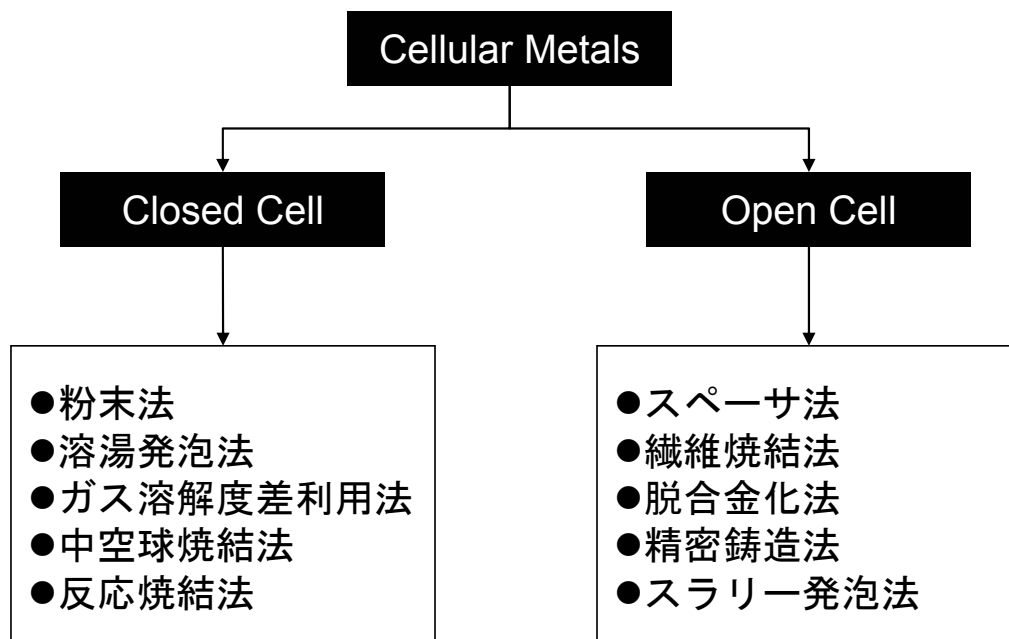
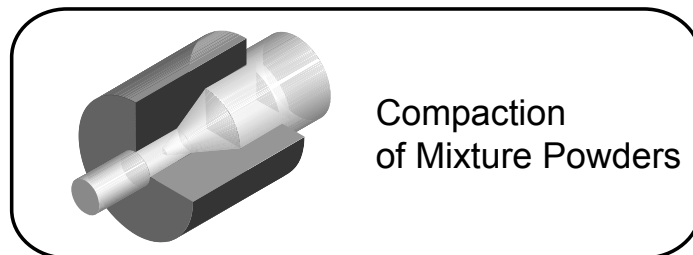
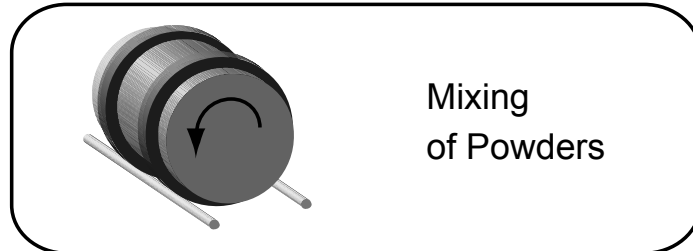
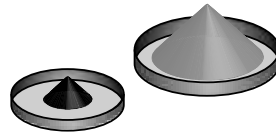


図 1.8 ポーラス金属の代表的な作製方法

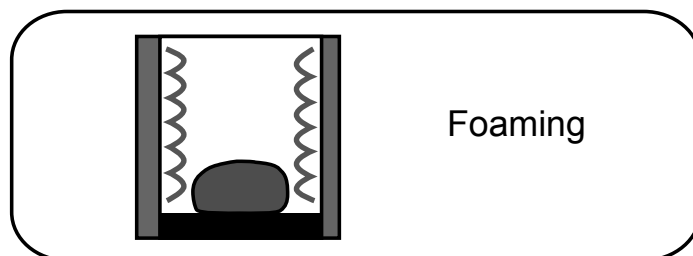
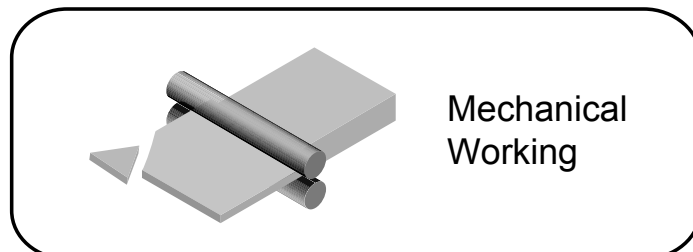
## Starting Materials

Metal Powder  
Foaming Agent



## Precursor

Foamable Materials



## Metal Foam

図 1.9 粉末法の模式図

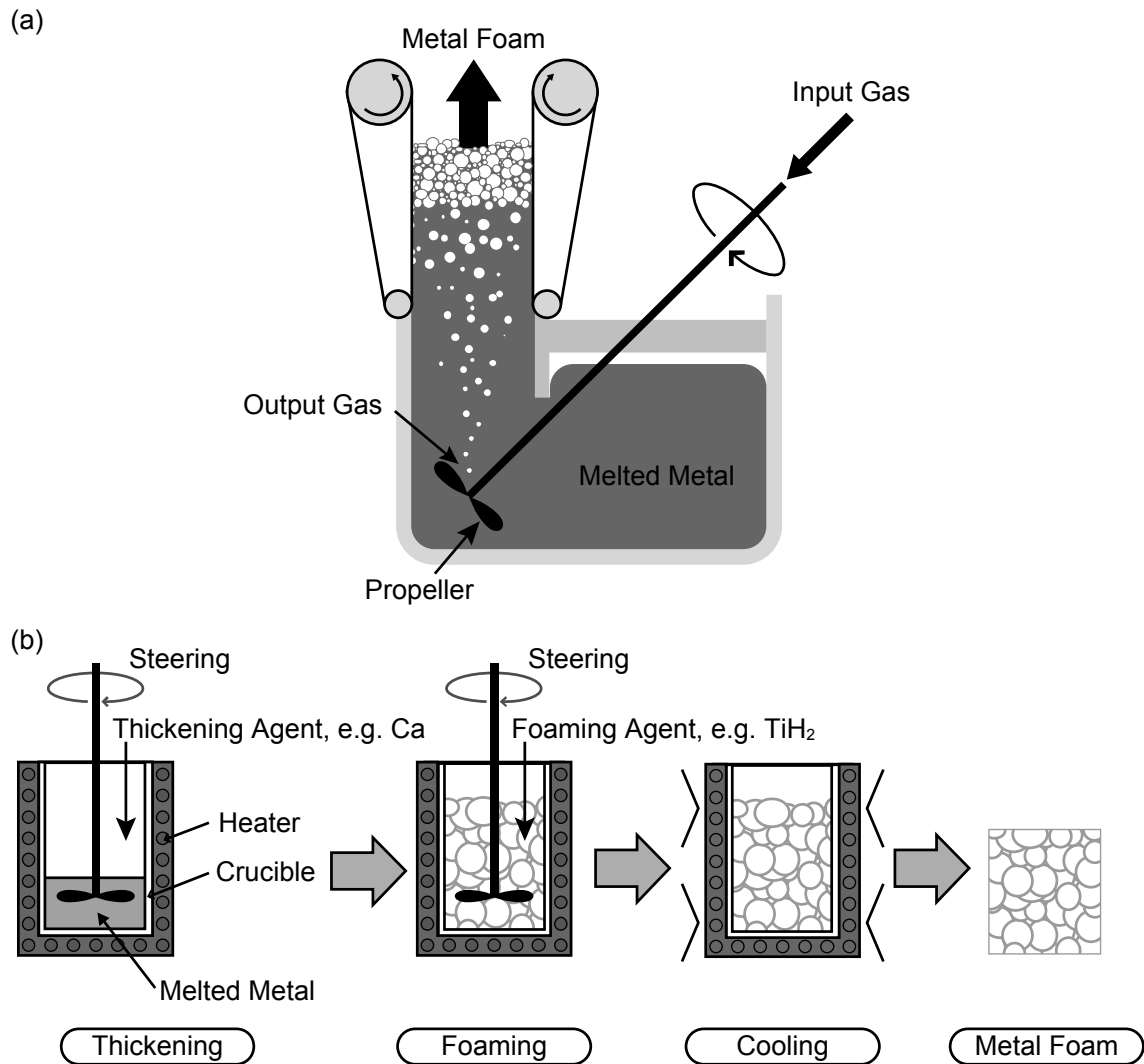


図 1.10 溶湯発泡法の模式図 (a)ガス注入による発泡 (b)発泡剤添加による発泡

## 1.4 ポーラス金属の圧縮特性

典型的なポーラス金属の圧縮試験における応力-ひずみ曲線の模式図を図 1.11 に示す。比較として緻密材の圧縮応力-ひずみ曲線も示す。ポーラス金属の圧縮応力-ひずみ曲線は緻密材と異なり S 字曲線で表され、3 つの変形段階に分けることができる。初期段階は弾性領域で、ポーラス金属が弾性変形をし、初期最大応力付近までの領域である。中間段階はプラトー領域で、応力がほぼ一定の比較的小さな勾配の応力増加で変形が進行する領域である。最終段階は緻密化領域で、セルや気孔が押し潰されることによってポーラス金属のかさ密度が急上昇し、応力が急激に増加する領域である。また、この緻密化が始まる時のひ



ずみを緻密化開始ひずみと呼ぶ。

ポーラス金属がエネルギー吸収特性に優れる理由は、図 1.11 に示されるような広範囲に渡るプラトー領域が存在することである。弾性変形が終了した後のプラトー領域では、セル壁の塑性変形や座屈などによって順次気孔やセルが潰れていく。これは緻密化領域に到達するまで連続的に生じる。そのため、高気孔率のポーラス金属における応力-ひずみ曲線には広範囲に渡るプラトー領域が現われ、ポーラス金属が変形することによって大きなエネルギーを吸収することができる。ポーラス金属の、単位体積における吸収エネルギー  $W(\text{MJ}/\text{m}^3)$  は応力-ひずみ曲線から式(1.6)より求めることができる。

$$W = \int_0^{\varepsilon_0} \sigma d\varepsilon \quad (1.6)$$

ここで、 $\sigma$  は変形応力、 $\varepsilon$  はひずみ、 $\varepsilon_0$  は特定のひずみで、緻密化開始ひずみに相当し、JIS や ISO では 50%ひずみと定義されている[76-78]。図 1.11 において、斜線で示した部分は式(1.5)から求められる面積であり、これがエネルギー吸収量に相当する。図 1.11 より、緻密材とポーラス金属の同じ応力レベルに達するまでに吸収することができるエネルギー吸収量を比較すると、ポーラス金属の方がはるかに大きいことわかる。

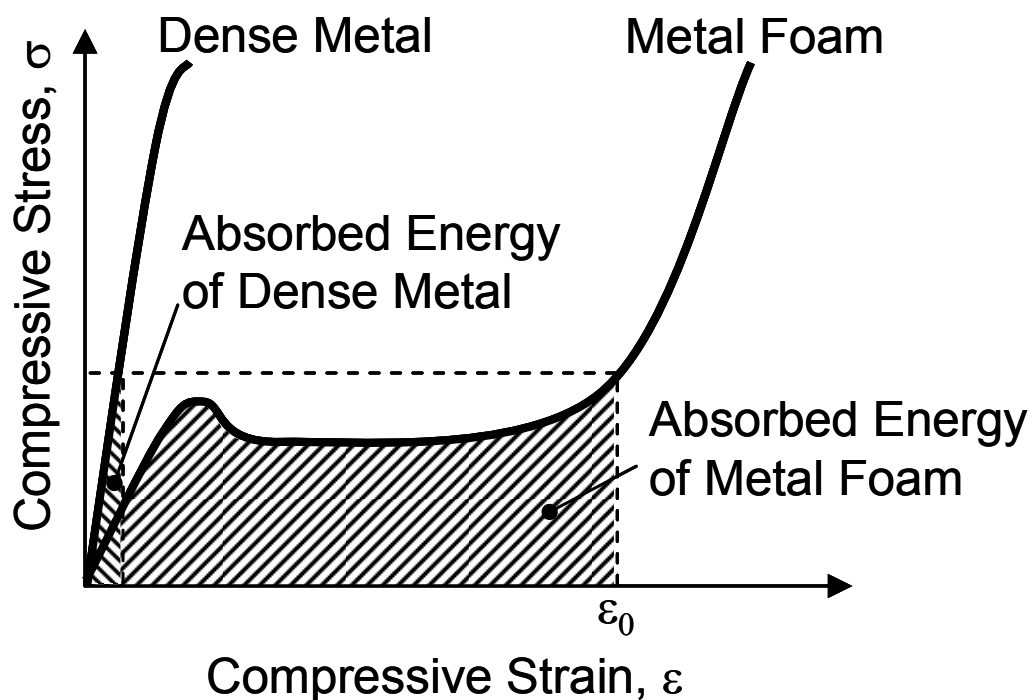


図 1.11 ポーラス金属と緻密材の圧縮応力-ひずみ曲線

## 1.5 本研究の目的と論文の構成

前節で述べたように、典型的なポーラス金属であるクローズドセル型ポーラスアルミニウムは延性が低い、融点が高いため生産コストが高い、制振性をほとんど示さないといった問題点を有する。構造部材としてより適したポーラス金属として、本研究ではポーラス Zn-22Al 合金に着目した。母材である Zn-22Al 合金は典型的な超塑性合金で、液相線温度が 753K と純 Al より融点が低く、制振性を有している。ポーラス金属に超塑性特性を付加することができれば、延性が低いというポーラスアルミニウムの問題点を解決できると考えられる。

ポーラス Zn-22Al 合金に関する研究は、北菌らによって最初に行われた[79]。ポーラス Zn-22Al 合金は粉末法で作製され、室温において優れた動的エネルギー吸収量を示した。その後、Casolco ら[80]、Daoud[81]、Liu ら[82]によりポーラス Zn-22Al 合金の研究が活発に行われた。しかしながら、ポーラス Zn-22Al 合金のセル形態に及ぼす作製条件の影響や高温における超塑性特性はいまだ明らかにされていない。

本論文は、溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製を行い、セル形態に及ぼす発泡条件の影響を解明することを目的とする。さらに、ポーラス Zn-22Al 合金の超塑性特性を含む機械的特性を調査し、構成方程式を導出する。

本論文の構成を図 1.12 にフローチャートとして示す。第 2 章では、まず比較的簡単な製造方法である粉末法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製を試み、発泡条件による気孔率やセル形態の変化を調査した。第 3 章では、量産性が高い溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製を試み、発泡条件による気孔率やセル形態の変化を調査した。第 4 章では、発泡安定化のためアルミナ粒子を添加し溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製を試み、アルミナ粒子添加によるセル形態への影響を調査した。第 5 章では、第 3 章で作製した異なる気孔率のポーラス Zn-22Al 合金を用いて高温圧縮試験を行い、超塑性特性を調査した。第 6 章では、これまでの章をまとめ、結論を述べた。本論文の主題は溶湯発泡法によるポーラス Zn-22Al 超塑性合金の開発であり、フローチャートより本筋は第 1 章、第 3 章、第 5 章、第 6 章の流れで、基本的に溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金に関する構成となっている。第 2 章は溶湯発泡法と別の作製方法である粉末法に関する章で、第 4 章は溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金を強化する方法に関する章である。

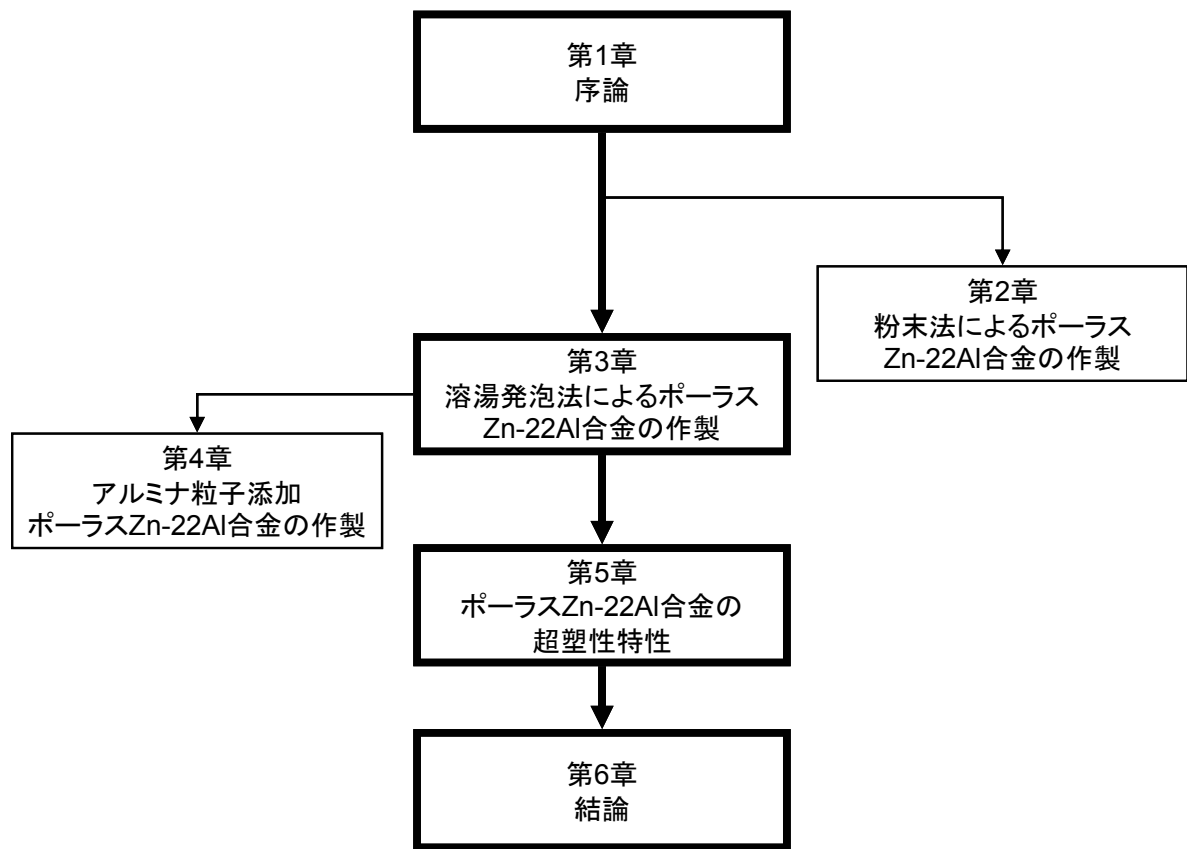


図 1.12 本論文の構成

## 第 1 章参考文献

- [1]L. J. Gibson and M. F. Ashby: "Cellular Solids: Structure and Properties", 2nd ed., (Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1997).
- [2]J. Banhart: "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams", Progress in Materials Science, 46 (2001) 559-632.
- [3]G. Rausch and K. Stoubener: Proc. 4th Int. Conf. on Porous Metal and Metallic Foams, (The Japan Inst. Metals, 2005) 1-4.
- [4]D. Schwingel, H.W. Seeliger, C. Vecchionacci, D. Alwes and J. Dittrich: "Aluminum foam sandwich structures for space applications", Acta Astronautica, Vol. 61, 2007, 326-330.
- [5]G. Rausch and K. Stoubener: Proc. 4th Int. Conf. on Porous Metal and Metallic Foams, (The Japan Inst. Metals, 2005) 1-4.
- [6]国土交通省 平成 25 年度自動車の燃費基準 <http://www.mlit.go.jp/common/000989209.pdf>
- [7]D. L. Weaire and S. Hutzler: "The Physics of Foams", (Oxford Univ. Press, 2001).
- [8]T. Miyoshi, S. Hara, T. Mukai and K. Higashi: "Development of a Closed Cell Aluminum Alloy Foam with Enhancement of the Compressive Strength", Materials Transactions 42 (2001) 2118-2123.
- [9]D. D. Radford, V. S. Deshpande and N. A. Fleck: "The use of metal foam projectiles to simulate shock loading on a structure", International Journal of Impact Engineering, 31 (2005) 1152-1171.
- [10]T. Miyoshi, T. Mukai and K. Higashi: "Energy Absorption in Closed-Cell Al-Zn-Mg-Ca-Ti Foam", Materials Transactions, 43 (2002) 1178-1781.
- [11]K. Kanahashi, T. Mukai, Y. Yamada, K. Shimojima, M. Mabuchi, T. Aizawa and K. Higashi: "Im-provement of Crashworthiness in Ultra Lightweight Metalle Foam by Heat-Treatment for Mi-crostructural Modification of Base Material", Materials Transactions, 42 (2001) 2087-2092.
- [12]S. Ramachandra, P. Sudheer Kumar and U. Ramamurty: "Impact energy absorption in an Al foam at low velocities", Scripta Materialia, 40 (1999) 741-745.
- [13]T. Mukai, H. Kanahashi, T. Miyoshi, M. Mabuchi, T.G. Nieh and K. Higashi: "Experimental study of energy absorption in a close-celled aluminum foam under dynamic loading", Scripta Materialia, 40 (1999) 921-927.
- [14] E. M. A. Maine and M. F. Ashby: "Applying the investment methodology for materials (IMM)

to aluminum foams", *Materials and Design* 23 (2002) 307-319.

[15] JIS H 7007 金属系超塑性材料用語

[16] C. E. Pearson: "The viscous properties of extruded eutectic alloys of lead-tin and bismuth-tin", *Journal of the Institute of Metals* 54 (1934) 111-124.

[17] W. A. Bachofen, I. R. Turner and D. H. Avery: "Superplasticity in an Al-Zn alloy", *Transaction of ASM* 57 (1964) 980.

[18] E. E. Underwood: "A review of superplasticity and related phenomena", *Journal of Metals* 14 (1962) 914-919.

[19] T. G. Langdon: "An examination of flow processes in high strain rate superplasticity", *Materials Science Forum* 304-306 (1999) 13-20.

[20] Z. P. Chena and P. F. Thomsonb: "A Study of Post-Form Static And Fatigue Properties Of Superplastic 7475-SPF and 5083-SPF Aluminium Alloys", *Journal of Materials Processing Technology* 148 (2004) 204-219.

[21] G. J. Davies, J. W. Edington, C. P. Cutler and K. A. Padmanabhan: "Superplasticity: a review", *Journal of Materials Science* 5 (1970) 1091-1102.

[22] K. Higashi, M. Mabuchi and T. G. Langdon: "High-strain-rate superplasticity in metallic materials and the potential for ceramic material", *ISIJ International* 36 (1996) 1423-1438.

[23] M. Mabuchi and K. Higashi: "Activation energy for superplastic flow in aluminum matrix composites exhibiting high-strain-rate superplasticity", *Scripta Materialia* 34 (1996) 1893-1897.

[24] S. Fujino, N. Kuroishi, M. Yoshino, T. Mukai, Y. Okada and K. Higashi: "High-strain-rate superplastic behavior in a super-rapidly-solidified Al-Si system alloy", *Scripta Materialia* 37 (1997) 673-678.

[25] M. Mabuchi and K. Higashi: "The Processing, Properties, and Applications of High-Strain-Rate Superplastic Materials", *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 50 (1998) 34-39.

[26] M. J. Mayo: "High and low temperature superplasticity in nanocrystalline materials", *Nanostructured Materials* 9 (1997) 717-726.

[27] M. Mabuchi, K. Ameyama, H. Iwasaki and K. Higashi: "Low temperature superplasticity of AZ91 magnesium alloy with non-equilibrium grain boundaries", *Acta Materialia* 47 (1999) 2047-2057.

[28] F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno: "Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Polycrystals", *Advanced Ceramic Material* 1 (1986) 259-263.

- [29] B. -N. Kim, K. Hiraga, K. Morita and Y. Sakka: "A high-strain-rate superplastic ceramic", *Nature* 413 (2001) 288-291.
- [30] T. K. Ha and Y. W. Chang: "An internal variable approach to grain size effect on superplasticity of a Pb-Sn", *Scripta Materialia* 41 (1999) 103-108.
- [31] K. Kitazono: "Creep and deformation mechanism map for pure aluminum", *Journal of Japan Institute of Light Metals* 59 (2009) 458-463. (In Japanese.)
- [32] T. G. Langdon: "Grain boundary sliding revisited - Developments in sliding over four decades", *Journal of Materials Science* 41 (2006) 597-609.
- [33] Y. Xun and F. A. Mohamed: "Slip-accommodated superplastic flow in Zn-22 wt%Al", *Philosophical Magazine* 83 (2003) 2247-2266.
- [34] C. R. D. Biswas and G. S. Murty: "The Effect of Processing History on Superplasticity in the Zn-Al Eutectoid Alloy", *Transactions of the Japan Institute of Metals* 13 (1972) 8-12.
- [35] Y. Motohashi and T. Shibata: "Low temperature deformation characteristics and cavitation of the eutectoid Al-Zn superplastic alloy", *Journal of the Japan Institute of Light Metals* 23 (1973) 549-555. (In Japanese.)
- [36] M. Kato, E. Kawai, K. Mutsuzaki and M. Miyagawa: "Effects of Microstructure Changes by Aging on the Mechanical Behaviour of Eutectoid Zn-22% Al Alloy at Room Temperature", *Journal of the Japan Institute of Metals* 38 (1974) 539-545. (In Japanese.)
- [37] F. A. Mohamed and T. G. Langdon: "Deformation mechanism maps for superplastic materials", *Scripta Metallurgica* 10 (1976) 759-762.
- [38] F. A. Mohamed, M. M. I. Ahmed and T. G. Langdon: "Factors influencing ductility in the superplastic Zn-22 Pct Al eutectoid", *Metallurgical and Materials Transactions A* 8 (1977) 933-938.
- [39] M. Hirohashi, E. Kawai, K. Mutsuzaki and M. Miyagawa: "The Strngthening Mechanism in the Superplastic Zn-22%Al Alloy Containing Cu and Mg", *Journal of the Japan Institute of Metals* 41 (1977) 487-492. (In Japanese.)
- [40] H. Nishimura, N. Noguchi and M. Miyagawa: "Tensile and creep behavior of Al-Zn superplastic eutectoid alloy", *Journal of Japan Institute of Light Metals* 28 (1978) 116-122. (In Japanese.)
- [41] Y. Motohashi and Takao Shibata: "Effect of grain size on mechanical properties of superplastic Al-Zn eutectoid alloy at 4.2 to 523 K", *Journal of the Japan Institute of Light Metals* 30 (1980) 634-642. (In Japanese.)

- [42] T. G. Langdon: "The mechanical properties of superplastic materials", *Metallurgical and Materials Transactions A* 13 (1982) 689-701.
- [43] T. Satoh, K. Okimoto, M. Nishida, K. Imamura and A. Chiba: "Improvement of Superplasticity of Zn-22Al Pre-alloy Powder by The Use of Rapid Solidification Technique and heat-treatment Method", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 35 (1988) 7-11. (In Japanese.)
- [44] R. S. Mishra and G. S. Murty: "The stress-strain rate behaviour of superplastic Zn-Al eutectoid alloy", *Journal of Materials Science* 23 (1988) 593-597.
- [45] M. Yoshizawa, N. Murakami, T. Yamauchi and H. Ohsawa: "Evaluation of strain rate sensitivity of superplastic materials in compression test", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers A* 62 (1996) 827-833. (In Japanese.)
- [46] A. Yousefiani and F. A. Mohamed: "Superplastic Flow and Cavitation in Zn-22 Pct Al Doped With Cu", *Metallurgical and Materials Transactions A* 29 (1998) 1653-1663.
- [47] P. Dang and N. Chandra: "A Micromechanical Model For Dual-Phase Superplastic Materials", *Acta Materialia* 46 (1998) 2851-2857.
- [48] Z. M. El-Baradie: "Grain refining of Zn-22 wt. % Al superplastic alloy", *Journal of Materials Processing Technology* 84 (1998) 73-78.
- [49] M. Furukawa, Y. Ma, Z. Horita, M. Nemoto, R. Z. Valiev and T. G. Langdon: "Microstructural characteristic and superplastic ductility in a Zn-22%Al alloy with submicrometer grain size", *Materials Science and Engineering A* 241 (1998) 122-128.
- [50] Akira Muto: "High-Speed Super-Plastic Zn-22%Al Binary Alloy with A Third Element", *Journal of the Society of Materials Engineering for Resources of Japan* 11 (1998) 29-36. (In Japanese.)
- [51] T. Tanaka, K. Makii, A. Kushibe and K. Higashi: "Room Temperature Deformation Behavior of Zn-22mass% Al Alloy with Nanocrystalline Structure", *Materials Transactions* 43 (2002) 2449-2454.
- [52] K. T. Park, W. J. Kim and D. H. Shin: "Analysis on the anelasticity of a superplastic Zn-22% Al eutectoid", *Materials Science and Engineering A* 322 (2002) 159-166.
- [53] M. S. Yeh and C. B. Chang: "Microstructure effects on the forgeability of Zn-22Al eutectoid alloy", *Journal of Materials Engineering and Performance* 11 (2002) 71-74.
- [54] F. A. Mohamed: "The Role of Impurities during Creep and Superplasticity at Very Low

Stresses", Metallurgical and Materials Transactions A 33 (2002) 261-278.

[55] S. R. Csolco, J. Negrete-Sanchez and G. Torres-Villasenor: "Influence of silver on the mechanical properties of Zn-Al eutectoid superplastic alloy", Materials Characterization 51 (2003) 63-67.

[56] T. Tanaka, K. Maki, A. Kushibe, M. Kohzu and K. Higashi: "Capability of superplastic forming in the seismic device using Zn-22Al eutectoid alloy", Scripta Materialia 49 (2003) 361-366.

[57] Y. Xun and F. A. Mohamed: "Superplastic behavior of Zn-22%Al containing nano-scale dispersion particles", Acta Materialia 52 (2004) 4401-4412.

[58] T. Tanaka, S. W. Chunga, L. -F. Chaing, K. Makii, A. Kushibe, M. Kohzu and Kenji Higashi: "On applying superplastic Zn-22wt.% Al alloy with nanocrystalline grains to general residential seismic dampers", Materials Science and Engineering A 410-411 (2005) 109-113.

[59] T. Tanaka, A. Kushibe, M. Kohzu, Y. Takigawaa and K. Higashi: "Low-cycle fatigue properties of ultrafine-grained zinc-22 wt.% aluminum alloy during room-temperature superplastic flow", Scripta Materialia 59 (2008) 215-218.

[60] T. Tanaka, Y. Takigawa and K. Higashi: "Effect of temperature on the cavity nucleation rate for fine-grained Zn-22 wt.% Al alloy", Scripta Materialia 58 (2008) 643-646.

[61] T. B. Massalski: "Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed.", (ASM International, USA, 1990).

[62] T. J. Lu, H. A. Stone and M. F. Ashby: "Heat transfer in open-cell metal foams", Acta Materialia 46 (1998) 3619-3635.

[63] W. H. Shih, W. C. Chiu and W. H. Hsieh: "Height Effect on Heat-Transfer Characteristic of Aluminum-Foam Heat Sinks", Transactions of the ASME 128 (2006) 530-537.

[64] T. J. Lu, A. Hess and M. F. Ashby: "Sound absorption in metallic foams", Journal of Applied Physics 85 (1999) 1183-1192.

[65] M. H. Bunger, M. Foss, K. Erlacher, H. Li, X. Zou, B. L. Langdahl, C. Bunger, H. Birkedal, F. Besenbacher and J. S. Pedersen: "Bone nanostructure near titanium and porous tantalum implants studied by scanning small angle X-ray scattering", European Cells and Materials 12 (2006) 81-91.

[66] T. Fujita, L. -H. Qian, K. Inoke, J. Erlebacher, and M. -W. Chen: "Three-dimensional morphology of nanoporous gold", Applied Physics Letters 92 251902:1-251902:3.

[67] H. Nakajima: "Fabrication, properties and application of porous metals with directional pores", Progress in Materials Science 52 (2007) 1091-1173.



- [68] C. Korner and R. F. Singer: "Processing of Metal Foams - Challenges and Opportunities", *Advanced Engineering Materials* 2 (2000) 159-165.
- [69] H. N. G. Wadley: "Cellular Metals Manufacturing", *Advanced Engineering Materials* 4 (2001) 726-733.
- [70] K. Kitazono, S. Kamimura, E. Sato and K. Kuribayashi: "Superplastic Forming and Foaming Process for Porous Aluminum Plates", *Materials Science Forum* 551-552 (2007) 23-30.
- [71] C. Korner, F. Berger, M. Arnold, C. Stadelmann and R. F. Singer: "Influence of processing conditions on morphology of metal foams produced from metal powder", *Materials Science and Technology* 16 (2000) 781-784.
- [72] M. Kobashi: "Current situation and future prospects of porous metals", *Journal of Japan Institute of Light Metals* 55 (2005) 327-332. (In Japanese.)
- [73] T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: "ALPORAS Aluminum Foam - Production Process, Properties, and Applications", *Advanced Engineering Materials* 2 (2000) 179-183.
- [74] X. Fang and Z. Fan: "A novel approach to produce Al-alloy foams", *Journal of Materials Science* 42 (2007) 7894-7898.
- [75] K. Kadoi, N. Babesan and Hideo Nakae: "Influence of Thickening Condition on Aluminum Foam Fabrication", *Journal of the Japan Institute of Metals* 72 (2008) 73-79. (In Japanese.)
- [76] JIS H 7009 ポーラス金属用語
- [77] JIS H 7902 ポーラス金属の圧縮試験方法
- [78] ISO 13314:2011 Mechanical testing of metals - Ductility testing - Compression test for porous and cellular metals
- [79] K. Kitazono and Y. Takiguchi: "Strain rate sensitivity and energy absorption of Zn-22Al foams", *Scripta Materialia* 55 (2006) 501-504.
- [80] S. R. Casolco, G. Dominguez, D. Sandoval and J. E. Garay: "Processing and mechanical behavior of Zn-Al-Cu porous alloys", *Materials Science and Engineering A* 471 (2007) 28-33.
- [81] A. Daoud: "Synthesis and characterization of novel ZnAl22 syntactic foam composites via casting", *Materials science and Engineering A* 488 (2008) 281-295.
- [82] J. Liu, S. Yu, X. Zhu, M. Wei, Y. Luo and Y. Liu: "The compressive properties of closed-cell Zn-22Al foams", *Material Letters* 62 (2008) 683-685.



## 第 2 章 粉末法によるポーラス Zn-22Al 合金の作製

### 2.1 緒言

第 1 章において、ポーラス金属のエネルギー吸収特性及び、超塑性について詳しく述べた。ポーラス金属の作製方法の 1 つである粉末法は、金属粉末と発泡剤粉末を混合、圧粉し固化して得られた発泡前駆体(プリカーサ)を融点域まで加熱し発泡させる手法である。以前、北菌らによって Zn-22Al 合金のポーラス化が試みられ、発泡剤と合金粉末を固化、加熱し発泡させる粉末法によってポーラス Zn-22Al 合金の作製が可能であり、優れた動的エネルギー吸収量であることが明らかにされた[1]。この発泡プロセスは、プリカーサの膨張時に拘束されない自由発泡によって作製された。しかしながら、粉末法の大きな特徴としては、金型内でプリカーサを加熱発泡することによって、中空型材と発泡体の一体成形体の製造が可能ということである。粉末法の最大の利点である *near net shape* を利用して、発泡時に型や部材内などの拘束条件が存在する状態で発泡を行いその発泡挙動を観察することは、実用的なアプリケーションを見据えた研究を行う上では非常に重要であると考えられる。

そこで本章では、実用的なアプリケーションを見据え、円筒パイプ内で発泡を行い、その結果得られたポーラス Zn-22Al 合金を観察することで、発泡条件がセル形態や気孔率に対してどのような影響を及ぼすかを調べることを目的とした。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 プリカーサの作製

母材となる Zn-22Al 合金粉末は、出発材料として神戸製鋼より提供された  $\phi 30\text{ mm} \times 1500\text{ mm}$  のロッド状の Zn-22Al 合金バルク材をヤスリで研削することで作製した。図 2.1 に走査型電子顕微鏡(SEM、日本電子製、JSM-T330A)で撮影した、Zn-22Al 合金バルク材の組織写真を示す。これは、SEM の反射二次電子像(BEI)で撮影したもので、黒い部分が Al-rich 相、白い部分が Zn-rich 相を示す。Zn-22Al 合金は  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下の非常に微細な組織を有している

ことが分かる。

Zn-22Al 合金バルクから粉末を得るために、まずは Zn-22Al 合金を適当な大きさに切断し、卓上旋盤に固定してからアセトンを用いて脱脂した。その後旋盤で Zn-22Al 合金を回転させてからヤスリを宛てがい研削した。図 2.2(a)に、SEM で撮影した研削粉末の写真を示す。得られた研削粉末は非常に粗大な繊維状であったため、その状態のままでは圧粉したときの充填率に強く影響を及ぼすことが考えられる。そこで、研削粉末をさらに細かくするためアルミナボールを入れたボールミル(アサヒ理化製作所製)を用いて粉砕した。本研究においてボールミルによる粉末の粉砕は、24 h 以上粉砕を行うと凝集が顕著に見られたため、粉砕を行う時間は 24 h とした。また、一部にボールミルでも粉砕しきれなかった粗大な粉末が存在していたため、ふるいによって 300  $\mu\text{m}$  以下の粉末のみを集めた。図 2.2(b)に SEM で撮影した粉砕後の研削粉末の写真を示す。図 2.2(b)に示されるように、繊維状であった研削粉は細かく、丸みを帯びた粉末となっていることが分かる。

発泡金属を得るためには、発泡剤と呼ばれる加熱するとガスを放出する材料が必須である。発泡金属の作製には発泡剤として、水素化チタン( $\text{TiH}_2$ )、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )などがよく用いられているが、これら発泡剤はガスの放出温度が合金の熔融温度などの実験条件に合致する必要がある。そこで本研究では水素化チタン粉末(高純度化学研究所製、純度 99% 以上、粒径 45  $\mu\text{m}$  以下)を使用した。水素化チタンとは、粉砕されたチタンに水素を吸着させたもので、約 723 K 付近まで加熱すると水素とチタンが分解し、水素ガスを放出する[2]。これにより、熔融状態あるいは半熔融状態の合金内に気孔が生じ、その状態で固化させることで発泡金属を得ることができる。図 2.3 に SEM で撮影した  $\text{TiH}_2$  粉末の写真を示す。

プリカーサ作製の前段階として、Zn-22Al 合金粉末と発泡剤をボールミルを用いて 30 min 混合させた。使用する粉末の量は金型に合わせ、 $\phi 26 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$  のプリカーサを得るために Zn-22Al 合金粉末は 64.5 g とし、発泡剤の量はその 1 mass% 及び 2 mass% とした。

図 2.4 にプリカーサの作製の模式図を示す。圧粉には金型を用いた。図 2.5 に金型の寸法を示す。圧粉時にプリカーサが金型に焼きつくことを防止するために、金型の内側に潤滑離型剤であるボロンナイトライド(BN)スプレーを吹き付けた。BN を吹き付けた金型に、ラバーヒーターを巻き金型を加熱し、そこに発泡剤との混合粉末を入れた。ここで、温度コントローラーの設定は、ラバーヒーターの限界設定温度である 523 K とした。金型に入れた混合粉末の中に熱電対を挿入し、粉末の温度が 473 K に加熱されたら、プレス機を用いて 30 tonf の荷重(554 MPa)を 20 min 保持し、圧粉を行った。作製されたプリカーサは金型から

取り出し、取り出した金型には BN や粉末の一部が付着しているため、ヤスリなどを用いて削り落とした。

得られたプリカーサの密度は、電子比重計(アルファーマラージュ製、EW-300SG 分解能  $0.01 \text{ Mg/m}^3$ )で測定された。この電子比重計は、アルキメデス法の原理を用いて密度が測定される。アルキメデス法とは、測定物を大気中及び、水、もしくはエタノール中に使っている状態で質量を測定し、大気中の質量を浮力で除することによって密度を求める方法である。アルキメデス法を用いた場合の密度  $\rho$  は式(2.1)で与えられる。

$$\rho = \frac{m_0}{m_0 - m} \rho_i \quad (2.1)$$

ここで、 $m_0$  は大気中における測定物の質量、 $m$  は液体中における測定物の質量、 $\rho_i$  は液体の密度である。本研究で用いた液体は水を用いたため、 $\rho_i = 1 \text{ Mg/m}^3$  である。

得られたプリカーサは  $\phi 26 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$  であり、その状態で発泡させるには大きすぎるため、ファインカッター(平和テクニカ製、ファインカットセフティ 31 型)を用いて  $\phi 26 \text{ mm} \times 11.5 \text{ mm}$  のタブレット状の大きさに切断した。得られたタブレット状のプリカーサも同様に密度を測定し、充填率を算出した。充填率(相対密度) $\rho'$  は式(2.2)で与えられる。

$$\rho' = \frac{\rho}{\rho_s} \quad (2.2)$$

ここで、 $\rho$  は測定した密度、 $\rho_s$  は Zn-22Al 合金の密度( $5.24 \text{ Mg/m}^3$ )である。

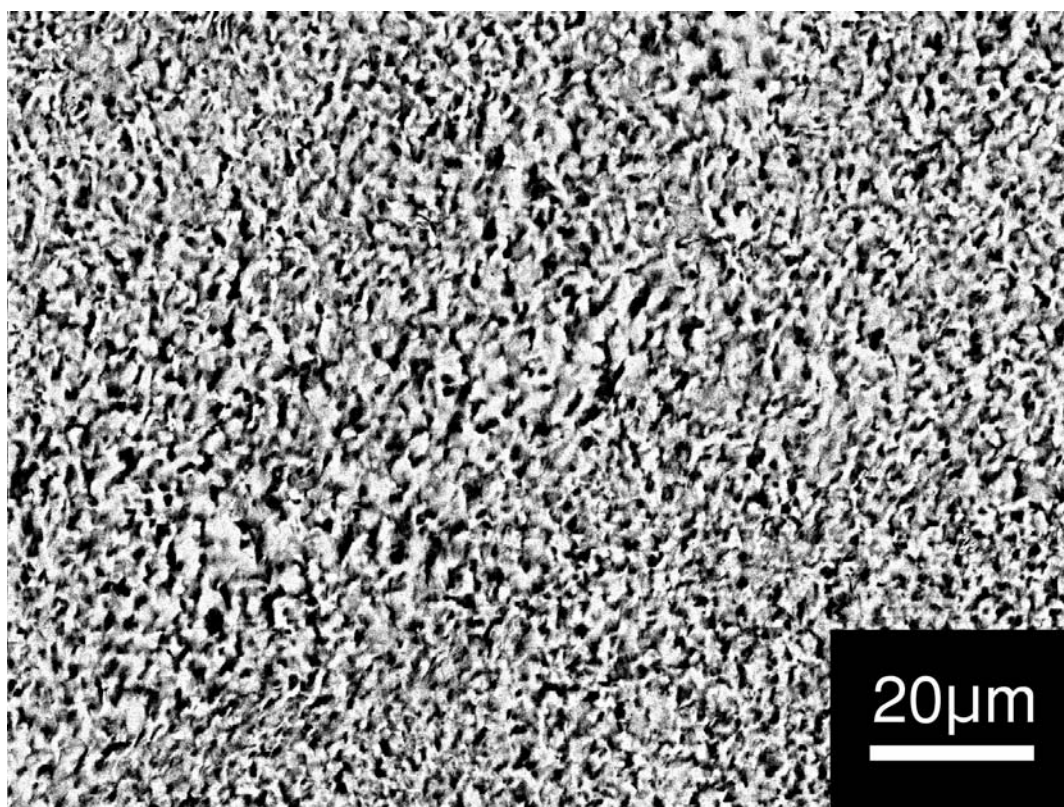


図 2.1 SEM-BEI による Zn-22Al 合金の組織写真

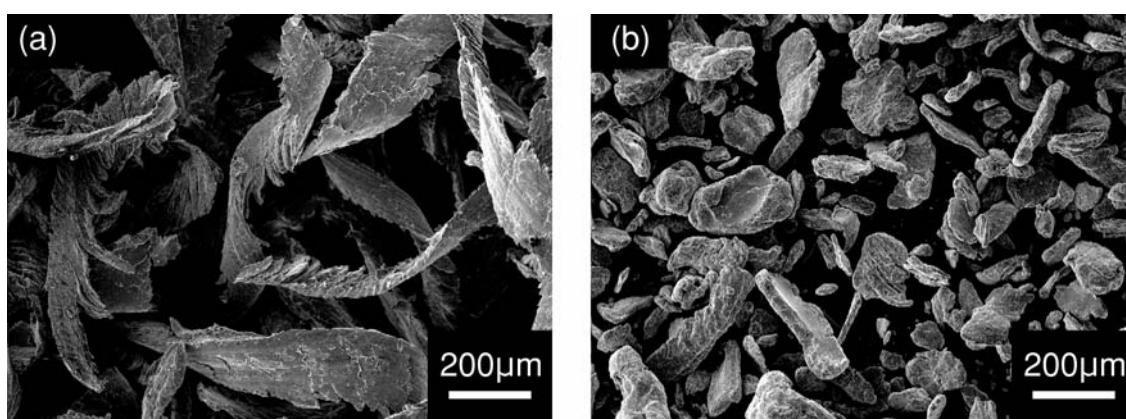


図 2.2 SEM-SEI による研削された Zn-22Al 合金粉末の写真

(a)ヤスリによる研削粉末 (b)研削後ボールミルによって粉碎された粉末

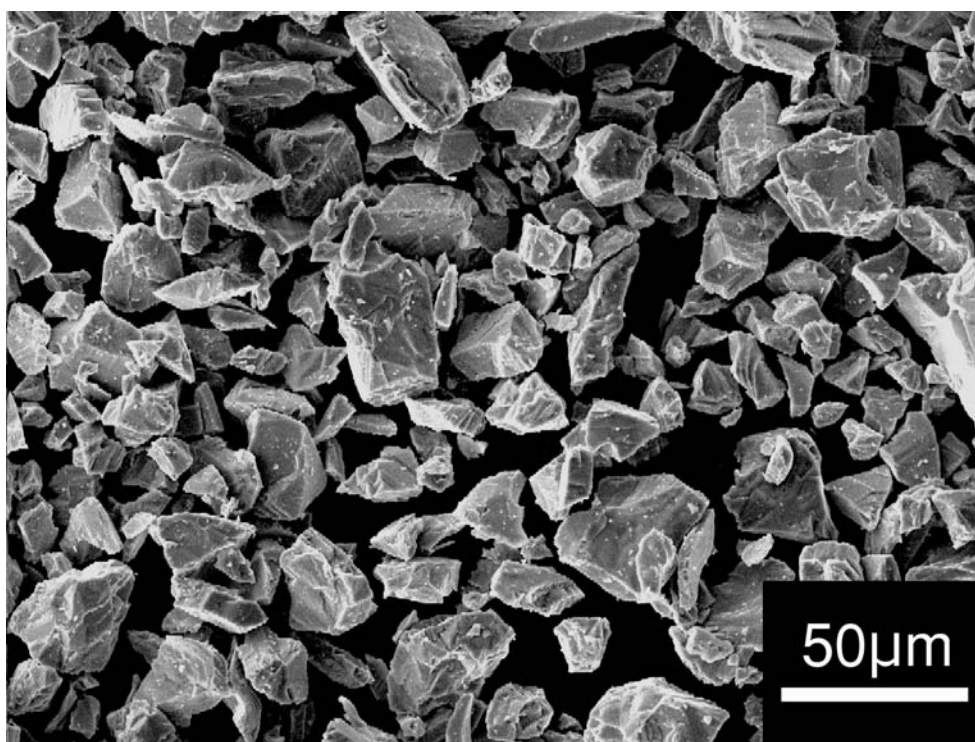


図 2.3 SEM-SEI による  $\text{TiH}_2$  粉末の写真

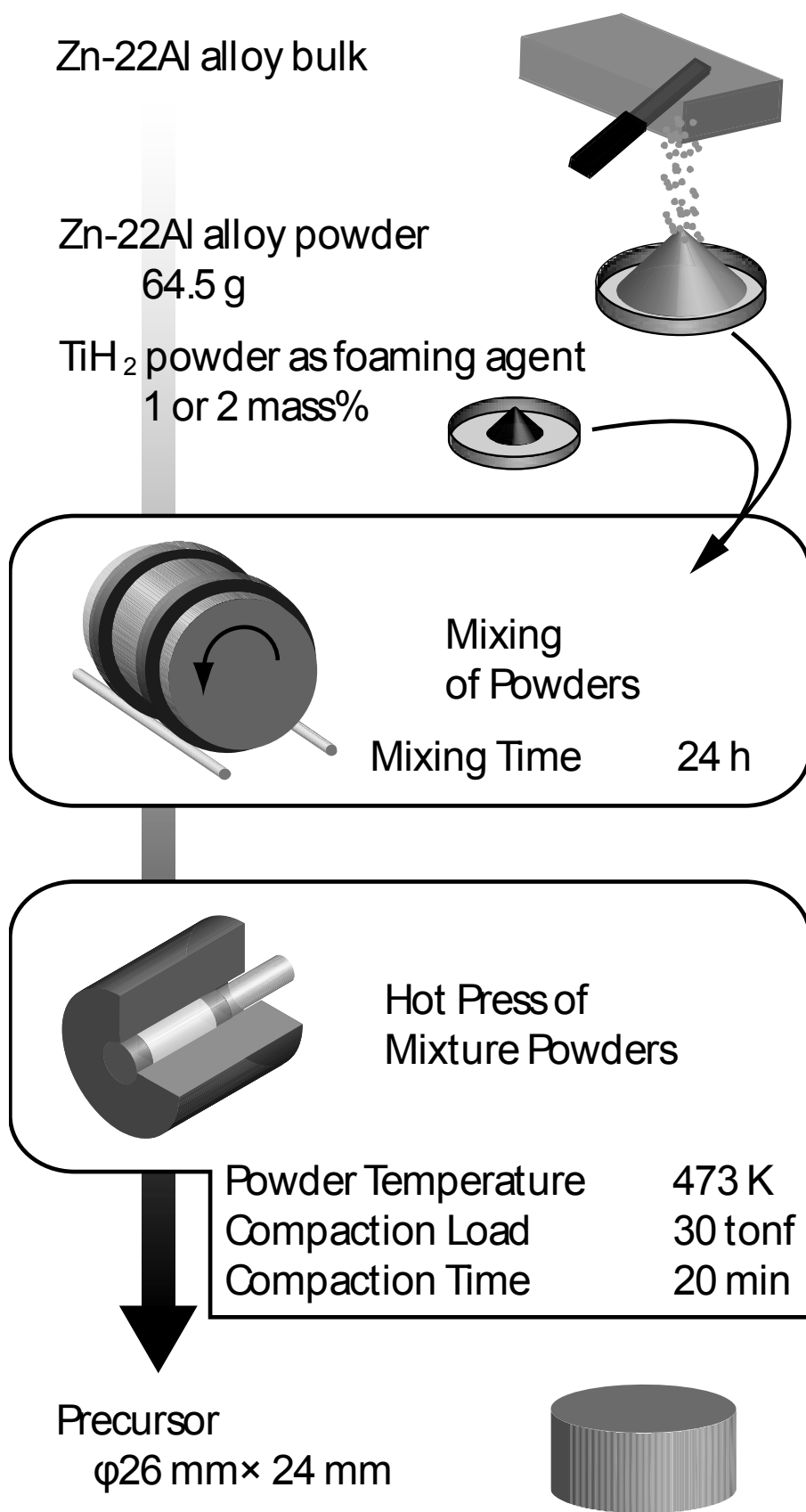


図 2.4 プリカーサ作製の模式図



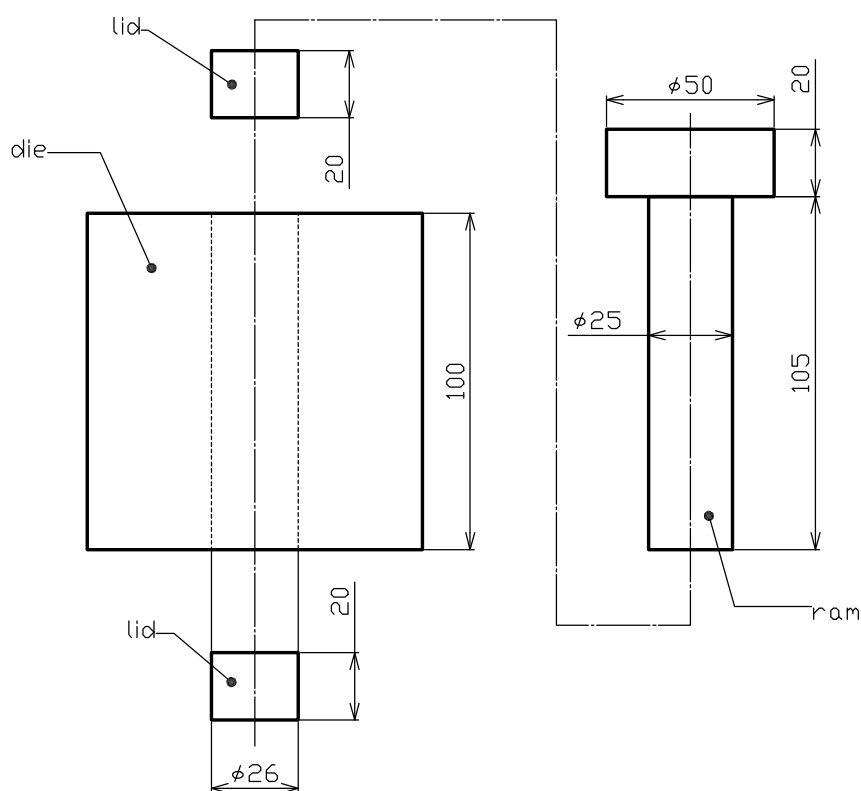


図 2.5 圧粉に用いた金型の寸法

### 2.2.2 発泡試験

プリカーサの発泡は、クリープ試験機付属の電気炉(吾妻新工業製)を用いて行った。発泡過程の模式図を図 2.5 に示す。まず、発泡温度(炉の設定温度) $T_F$ としてクリープ試験機の電気炉内を加熱した。本研究において、発泡温度による気孔率とセル形態への影響を調べるため、発泡温度を 823、873、923、953 K と変化させた。次に、ジャッキの上に取り付けた試料台の上に内部を摩擦抵抗が発泡に影響を及ぼさないように潤滑剤として BN を塗布したステンレスパイプを設置した。ステンレスパイプの材質は SUS304 で、内径が 30 mm、パイプの厚さが 1 mm である。なお、パイプと試験片の設置方法は、発泡時における試験片の膨張方向による変化を観察するため、図 2.7 に示されるように鉛直方向と水平方向との 2 種類を行った。ここで、鉛直方向は上方のみに膨張し、水平方向は左右両方向共に膨張する。次に、ジャッキを利用して電気炉内部に下方から素早く挿入し、プリカーサを加熱した。プリカーサの温度  $T$  は、試料台に取り付けた熱電対によって記録された。プリカーサを炉

内に挿入し、試料が炉の中心部付近まで上昇させてから保持時間  $t_H$  として、600、1200 s 保持させ発泡を行った。その後、ジャッキを素早く下げ試料を空冷させ、発泡体を得た。なお、試料の加熱時間にばらつきが出ないように、ジャッキによる試料の上げ下げは極力同じ時間になるように注意する必要がある、本研究においては試料の上げ下げの時間をそれぞれ約 30 s となるようにした。図 2.8 に、 $T_F = 873$  K、 $t_H = 1200$  s における試料の温度プロファイルを示す。試料台は電気炉に挿入してから約 300 s で Zn-22Al 合金の固相線温度である 693 K に達し、加熱保持終了時の 1200 s には 820 K に達した。

得られたポーラス Zn-22Al 合金は、アルキメデス法に準じた電子比重計を用いて密度を測定し、気孔率を算出した。気孔率  $p$  は、式(2.3)で与えられる。

$$p = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (2.3)$$

ここで、 $\rho^*$ はポーラス Zn-22Al 合金の密度、 $\rho_s$ は Zn-22Al 合金の密度( $5.24 \text{ Mg/m}^3$ )である。更に、得られたポーラス Zn-22Al 合金はセル形態の観察を行うために、ファインカッターを用いて膨張方向と平行に半分に切断し、切断面をデジタルカメラで撮影することでセル形態の観察を行った。

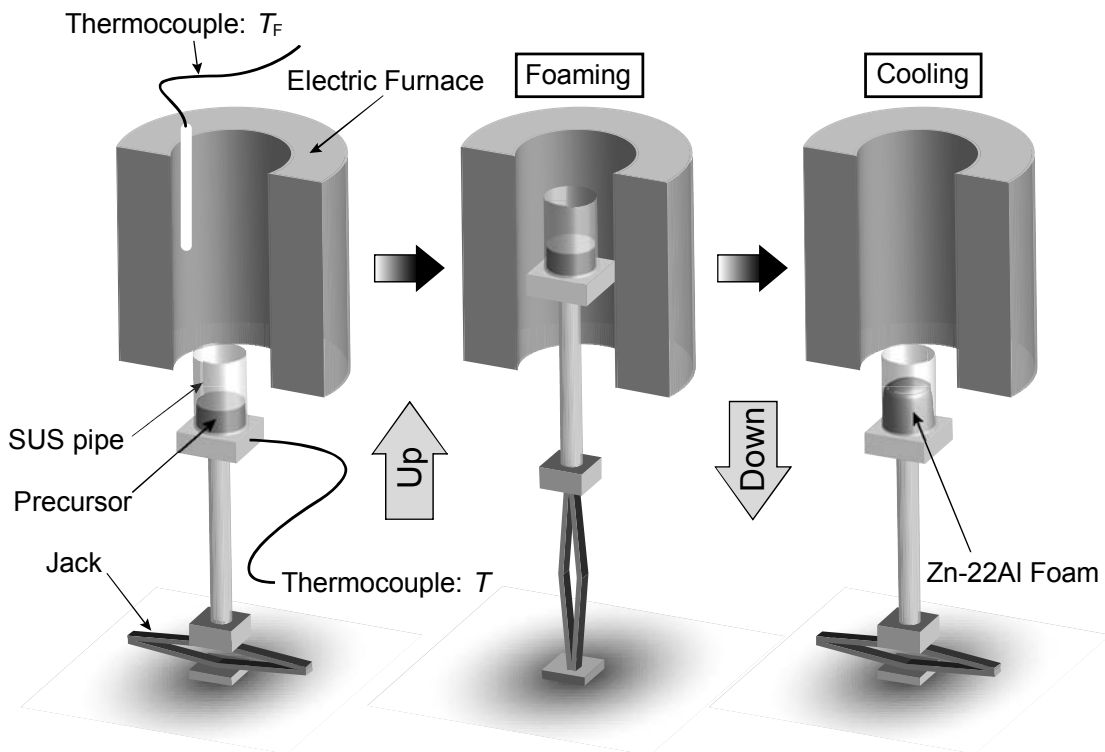


図 2.6 発泡試験の模式図

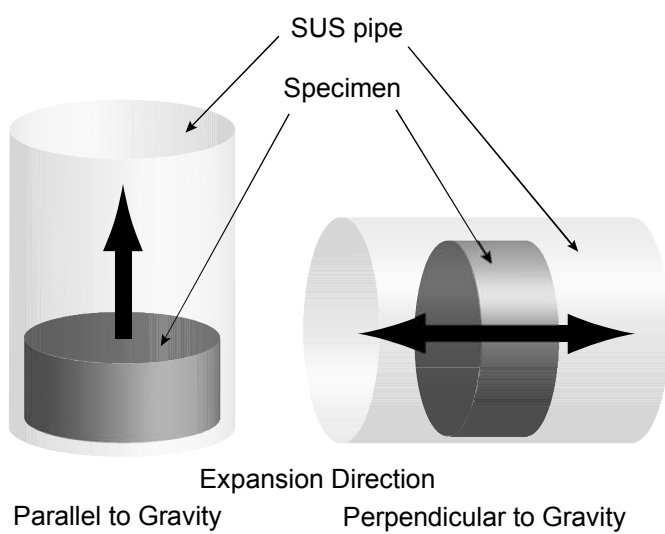


図 2.7 ステンレスパイプとプリカーサの設置方法

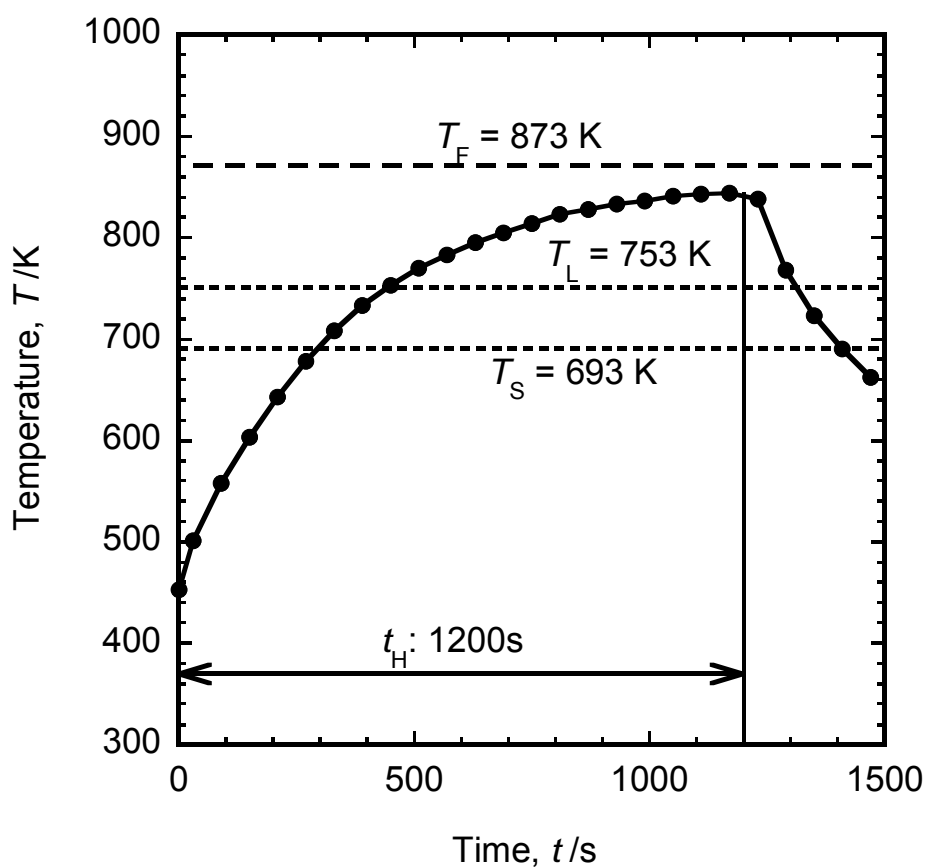


図 2.8 発泡試験中の試料温度プロファイル

$T_L$ : Zn-22Al 合金の液相線温度、 $T_S$ : Zn-22Al 合金の固相線温度

1200 s 電気炉内で加熱させた後、支持台を下げて室温まで空冷させた

### 2.2.3 室温圧縮試験

圧縮試験片に用いるポーラス Zn-22Al 合金の発泡条件は、 $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  のものを用いた。さらに、図 2.7 における発泡における膨張方向は試料台と平行方向とし、発泡剤である  $\text{TiH}_2$  粉末の添加量は  $2 \text{ mass\%}$  とした。以上の条件で作製されたポーラス Zn-22Al 合金は、ファインカッターを用いて  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  のサイズに切り出し、それを圧縮試験片とした。圧縮試験片の気孔率は、試験片の質量と寸法よりかさ密度を求め、式(2.3)を用いて気孔率を算出した。気孔形状を定量的に評価するため、断面写真から画像解析ソフト Image J(ver. 1.42q)を用いて、気孔径  $d$ 、気孔アスペクト比  $R$ 、気孔の配向角度  $\theta$  を測定した。気孔径は、気孔のピクセル数から算出した面積相当円直径から求めた。このとき、気孔径が  $0.4 \text{ mm}$  以下に相当する微細な気孔は測定から除外した。また気孔アスペクト比は、それぞれの気孔の形状を楕円に近似したときの短径  $d_2$  を長径  $d_1$  で除した値として定義し、気孔の配向角度は、図 2.9 に示されるように長径とホットプレス方向とのなす角度を用いて評価した。なお、温度依存性に関する圧縮試験における試験片の切り出し方は図 2.10(a)の通りで、発泡方向の平行方向を圧縮方向とした。また、異方性を調べるために図 2.10(b)のように発泡方向と垂直方向に切り出し、発泡方向の垂直方向を圧縮方向とした。なお、試験片のサイズは得られた発泡体の大きさの制限から、 $10 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$  とした。

すべての試験片はマッフル炉(アズワン製、MMF-2)で  $633 \text{ K}$ 、 $15 \text{ h}$  の溶体化処理をした後氷水に入れて急冷し、その後  $533 \text{ K}$ 、 $8 \text{ h}$  の人工時効を施した。圧縮試験片として切り出し、熱処理を施したポーラス Zn-22Al 合金のセル壁の微細構造を観察するため、同様な熱処理を施した試料を樹脂に埋め、卓上研磨装置(ムサシノ電子製、MA-200)を用いて研磨を行った。観察面はまず耐水性研磨紙(SiC)を用いて、潤滑剤として水を流しながら研磨を行った。次に、作業面にダイヤモンド(丸本ストルアス製、粒子径  $3 \mu\text{m}$ )を散布し潤滑剤としてループリカント赤(丸本ストルアス)を垂らしながら琢磨を行った。最後に、OP-U(丸本ストルアス製)と呼ばれる粒径が約  $0.04 \mu\text{m}$  で pH が約 9.8 のコロイダルシリカで酸化物琢磨を行った。セル壁の微細構造は、SEM の反射電子像(BEI COMPO)により観察した。

圧縮試験は最大許容荷重  $50 \text{ kN}$  の万能試験機(島津製作所製、AUTOGRAPH AG-ISD 50kN)を用いて行った。クロスヘッド速度は  $1$ 、 $50$ 、 $150 \text{ mm/min}$  と変化させて室温で圧縮試験を行った。圧縮ひずみはクロスヘッドの変位から求めた。

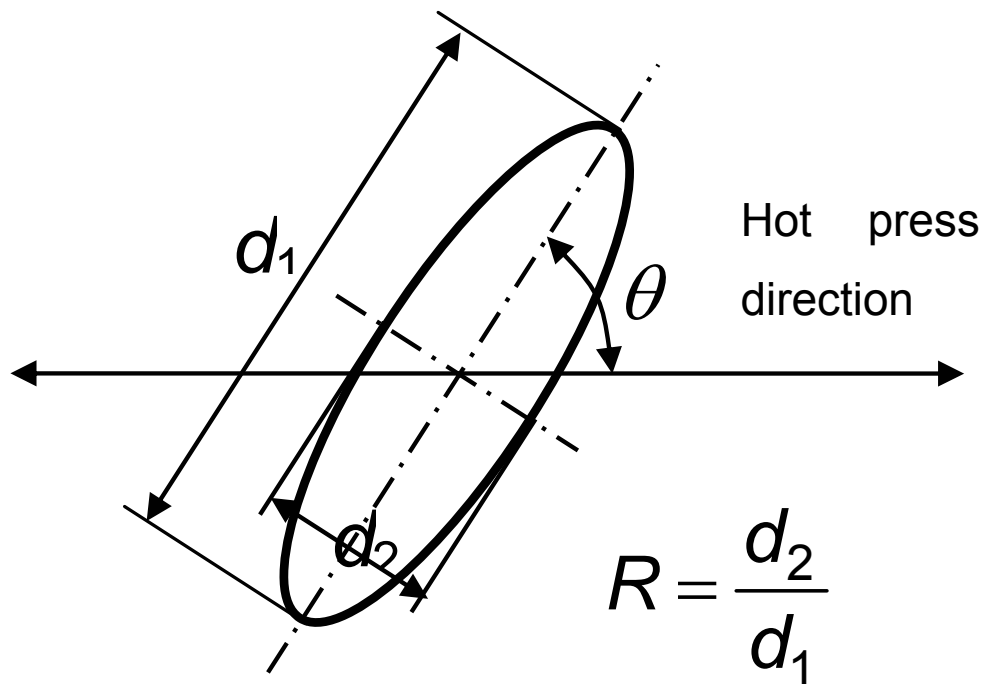


図 2.9 気孔の配向角度の模式図

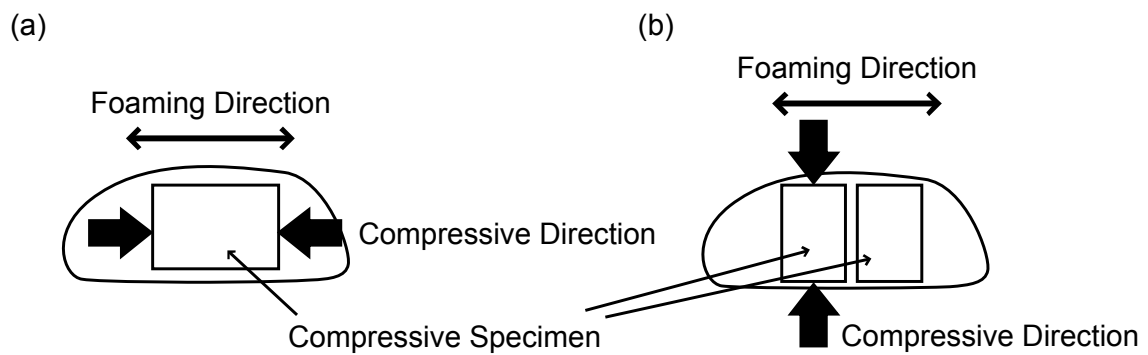


図 2.10 圧縮試験片の切り出し方向

(a)圧縮方向が発泡方向と平行 (b)圧縮方向が発泡方向と垂直

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 プリカーサ

2 mass%の  $\text{TiH}_2$  を添加したプリカーサの、圧粉方向と鉛直方向に切断した面を光学顕微鏡で撮影した写真を図 2.11 に示す。図の白く見える部分は圧粉された Zn-22Al 合金を示し、粒子状にみえる黒く角張ったものが、 $\text{TiH}_2$  粉末を示している。図に示されるように、 $\text{TiH}_2$  粉末がプリカーサ内に一様に分散していることが分かる。

次に、作製したプリカーサの密度及び式(2.2)より求めた充填率(相対密度)をまとめた表を表 2.1 に示す。ここで示している Upper 及び Lower は、円柱状のプリカーサを 2 つに切り分けタブレット状になったプリカーサの、圧粉時におけるそれぞれ上部と下部を意味する。表を見れば明らかな通り、 $\text{TiH}_2$  粉末の添加量にかかわらず全てのプリカーサの充填率は 98% 台であり、平均値からの最大誤差は 0.772%と、全て  $\pm 1\%$  以内に収まっていることがわかる。

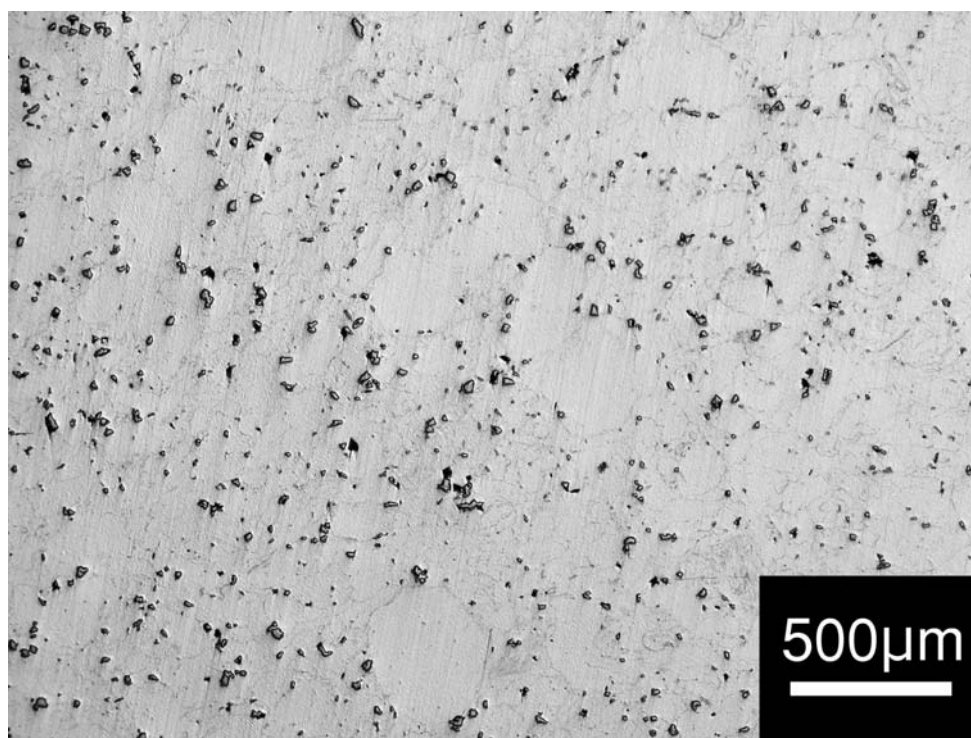


図 2.11 光学顕微鏡によるプリカーサの断面写真

表 2.1 プリカーサの充填率

Sample No.	Part of sample	Density of precursor	Relative density	Additive amount of TiH <sub>2</sub> powder
		/ Mg m <sup>-3</sup>	(%)	(mass %)
1	Upper	5.16	98.5	1
	Lower	5.14	98.1	
2	Upper	5.17	98.7	1
	Lower	5.15	98.3	
3	Upper	5.17	98.7	1
	Lower	5.16	98.5	
4	Upper	5.17	98.7	1
	Lower	5.18	98.9	
5	Upper	5.18	98.9	1
	Lower	5.17	98.7	
6	Upper	5.16	98.5	2
	Lower	5.14	98.1	
7	Upper	5.15	98.3	2
	Lower	5.16	98.5	
8	Upper	5.15	98.3	2
	Lower	5.15	98.3	
9	Upper	5.14	98.1	2
	Lower	5.14	98.1	
Average		5.16	98.4	

### 2.3.2 発泡試験結果

発泡温度及び保持時間を変化させて発泡させ、その影響を調査した。発泡に関しては、全て鉛直方向へ発泡させ、TiH<sub>2</sub>の添加量は全て 1 mass%とした。図 2.12 に、保持時間を 600、1200 s としたときの、発泡温度による気孔率の変化を示す。気孔率に関しては、発泡温度を高くすれば気孔率も高くなる。この条件において、 $t_H = 600$  s、 $T_F = 973$  K における気孔率 63% が最大となった。

$t_H = 600$  s に固定したときの発泡温度による気孔率及びセル形態の影響を調査した。まず、 $T_F = 873$  K、 $t_H = 600$  s としたときに得られたポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を図 2.13 に示す。このときの気孔率は 40%であり、十分に発泡はしなかった。次に、発泡条件を  $T_F = 923$  K、 $t_H = 600$  s としたときに得られたポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を図 2.14 に示す。上部に比較的大きい気孔が 1 つ存在し、全体的に均一なセルを成していない。次に、発泡条件を  $T_F = 973$  K、 $t_H = 600$  s としたときに得られたポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を図 2.15 に示す。気孔率は 63%で 923 K の場合よりも大きくなったが、セル形態は中央に非常に大

きな気孔が形成されており、923 K のときよりも不均一なセル形態を有していることが分かる。

$t_H = 1200$  s に固定したときの発泡温度による気孔率及びセル形態の影響を調査した。発泡条件を  $T_F = 823$  K、 $t_H = 1200$  s としたときに得られたポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を図 2.16 示す。このときの気孔率は 48%であり、873 K、600 s のときよりも大きく発泡はしたが十分に大きくは膨張せず、非常に偏平した気孔が存在することが分かる。次に、発泡条件を  $T_F = 873$  K、 $t_H = 1200$  s としたときに得られたポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を図 2.17 に示す。このときの気孔率は 60%であった。図 2.13～2.16 まで示したような今まで得られたポーラス Zn-22Al と比較すると、気孔が比較的均一に分布しているのが分かる。最後に、発泡条件を  $T_F = 923$  K、 $t_H = 1200$  s としたときに得られたポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を図 2.18 に示す。このときの気孔率は 61%と他の条件と比べると大きく膨張し、セル形態も  $T_F = 873$  K、 $t_H = 1200$  s の条件のときと同様、比較的均一なセル形態となった。しかしながら、得られた発泡体の下部に注目すると、発泡せずに比較的緻密な状態となっているのが観察された。

高気孔率が得られた作製条件( $T_F=873$ K、 $t_H = 1200$  s 及び  $T_F = 923$  K、 $t_H = 600$  s 及び  $T_F = 923$  K、 $t_H = 1200$  s)を基に、TiH<sub>2</sub> 添加量を変えることによる気孔率並びにセル形態への影響を調査した。発泡に関しては TiH<sub>2</sub> 添加量を 1 mass%から 2 mass%に増やし、全て鉛直方向に発泡を行った。

図 2.19 に TiH<sub>2</sub> 添加量を 1 mass%から 2 mass%に変化させたときの気孔率の変化を示す。横軸は TiH<sub>2</sub> 添加量であり、縦軸は気孔率である。TiH<sub>2</sub> を 2 mass%に増加させると、ほぼ全ての条件において 4%の気孔率上昇が見られた。

次に、それぞれ得られたポーラス Zn-22Al 合金のセル形態を比較するために断面観察を行った。図 2.20 に発泡条件を  $T_F = 873$  K、 $t_H = 1200$  s で作製したポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を示す。図 2.20(a)は TiH<sub>2</sub> の添加量が 1 mass%、図 2.20(b)は TiH<sub>2</sub> の添加量が 2 mass%である。1 mass%では気孔率が 60%であったが、2 mass%では気孔率は 64%に上昇した。セル形態に関しては、2 mass%の場合でも 1 mass%のときと同様に比較的均一にセルは分布しており、気孔の大きさも 1 mass%でも 2 mass%でも大きな差は見られなかった。次に、図 2.21 に発泡条件を  $T_F = 923$  K、 $t_H = 600$  s で作製したポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を示す。同様に図 2.21(a)は TiH<sub>2</sub> の添加量が 1 mass%、図 2.21(b)は TiH<sub>2</sub> の添加量が 2 mass%である。この条件においても気孔率は 2 mass%に TiH<sub>2</sub> を増加させると気孔率は 4%上昇した。しかしな



がらセル形態に関しては、 $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$ の場合と比較すると気孔の大きさ及び分布は均一ではなく、1 mass%のときと同様に発泡体上部に比較的大きなセルが存在しているのが分かる。図 2.22 に発泡条件を  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  としたときに得られたポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を示す。同様に図 2.22(a)は  $\text{TiH}_2$  の添加量が 1 mass%、図 2.22(b)は  $\text{TiH}_2$  の添加量が 2 mass%である。この条件においても気孔率は 2 mass%に増加させることによって 65%に上昇したが、セル形態に関しては大きなセルが発泡体上部に存在し、 $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$ における結果と似たような結果となった。発泡体上部に大きなセルが多く存在し、発泡体下部はほとんど気孔が存在しないセル形態となった。このように発泡体の下部が緻密になっている結果は、この条件において最も顕著に見られた。

$\text{TiH}_2$  の添加量を増加させることによって気孔率が 5%程度上昇したが、図 2.22(b)に示されるように、発泡体下部に緻密な部位が見られ、鉛直方向に膨張させると重力の影響を顕著に受けると考えられる。そこで、発泡方向を重力と垂直方向、つまり地面と平行方向に変えて発泡を行い、その影響を調査した。発泡条件は  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  及び  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  及び  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  の 3 種類、 $\text{TiH}_2$  添加量はすべて 2 mass%とした。

図 2.23 に、発泡時に膨張方向による気孔率の変化を示す。横軸は膨張方向、縦軸は気孔率である。発泡条件が  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  及び  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  の場合は、気孔率がそれぞれ 6%及び 7%上昇しているのが分かる。一方、発泡条件が  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  の場合は、ほとんど気孔率の上昇は見られなかった。

次に、それぞれ得られたポーラス Zn-22Al 合金のセル形態を比較するために断面観察を行った。図 2.24 に発泡条件を  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  で作製したポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を示す。図 2.24(a)は鉛直方向に膨張させたもの、図 2.24(b)は平行方向に膨張させたものである。気孔率は 65%から 66%に増加するのみであった。セル形態も非常に大きな気孔が 1 つ存在している。他の気孔は、他の実験条件で得られたポーラス Zn-22Al 合金と同様に偏平な気孔が存在している。次に、図 2.25 に発泡条件を  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  として作製したポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を示す。同様に図 2.25(a)は鉛直方向に膨張させたもの、図 2.25(b)は平行方向に膨張させたものである。気孔率は 64%から 70%に上昇し、鉛直方向に膨張させたものと同様に比較的均一に気孔が存在している。また、鉛直方向に膨張させたものは気孔の偏平がより顕著に見られ、膨張方向への気孔の成長が小さい。また、平行方向に膨張させると鉛直方向に膨張させた場合と比較して膨張方向にも気孔が成長しているのが確認できるが、等方性ではなく、偏平な気孔形状となっている。図 2.26 に発泡

条件を  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  として作製したポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を示す。同様に図 2.26(a)は鉛直方向に膨張させたもの、図 2.26(b)は平行方向に膨張させたものである。気孔率は 65%から 72%に上昇し、図 2.25(b)の場合と同様に比較的均一に気孔が存在しており、図 2.25(a)に見られるような緻密な部位は観察されなかった。しかしながら、図 2.25(b)と比較すると気孔のサイズがより大きくなった。

これまでの結果より、本研究で得られたポーラス Zn-22Al 合金の全体的な傾向として、数百  $\mu\text{m}$  オーダー程度の非常に小さな気孔と、数 mm オーダーの非常に大きな気孔が混在していることが分かる。また、気孔の形状に関しては、球形の気孔も多少存在するものの、ほとんどの気孔が扁平になり異方性が存在する傾向となった。しかしながら、鉛直方向に発泡させた場合と水平方向に発泡させた場合では、気孔の発泡方向の大きさが水平方向の方が大きく発泡する傾向が確認された。

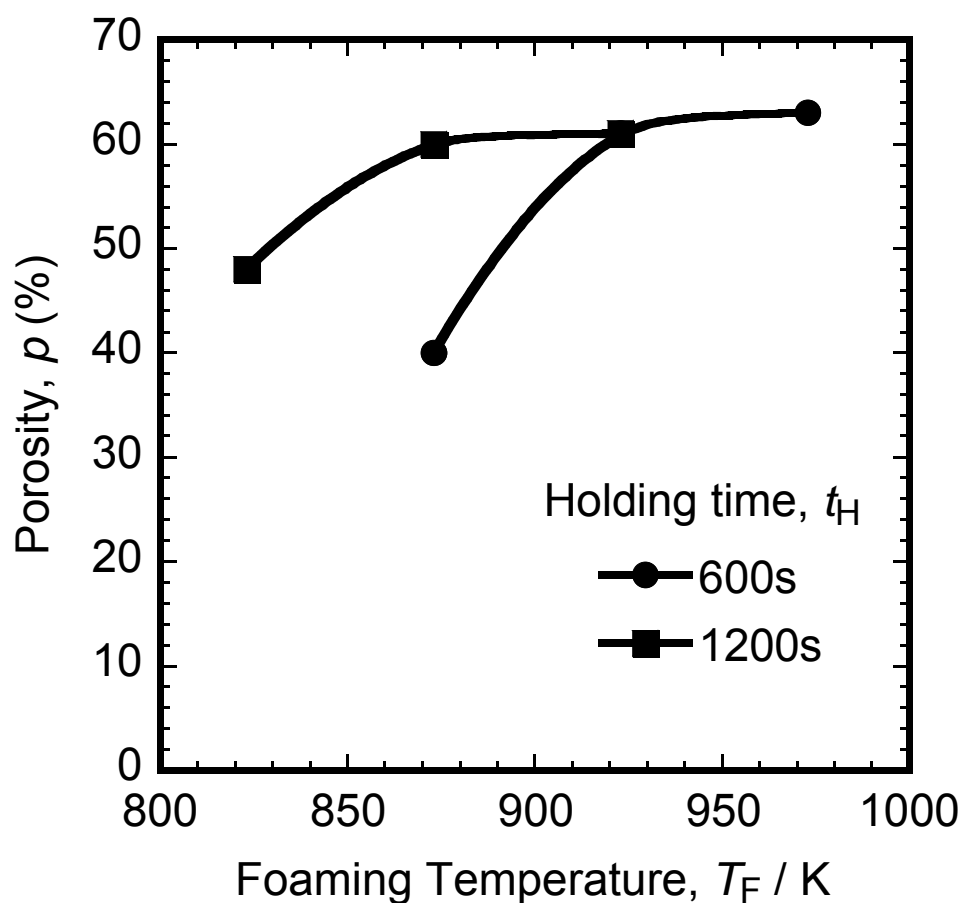


図 2.12 それぞれの保持時間における気孔率と発泡温度の関係

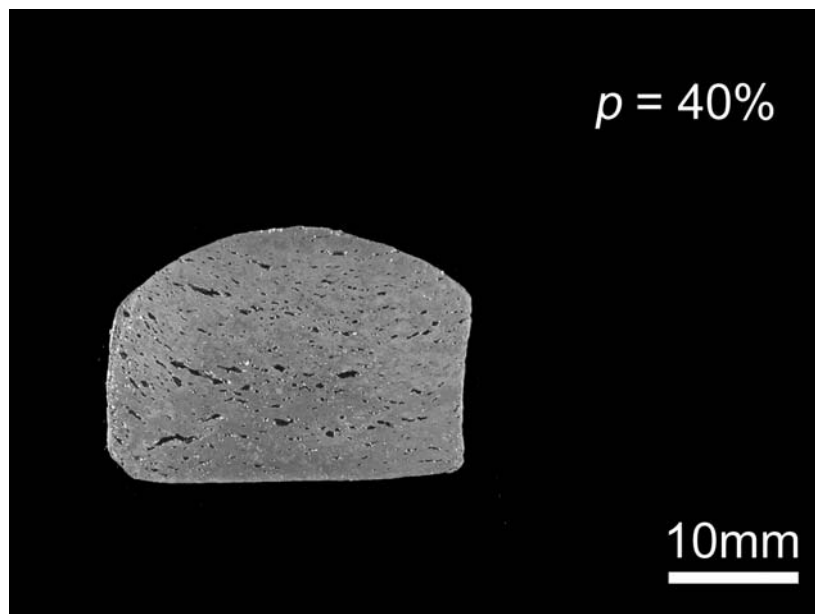


図 2.13  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  における発泡体の断面写真

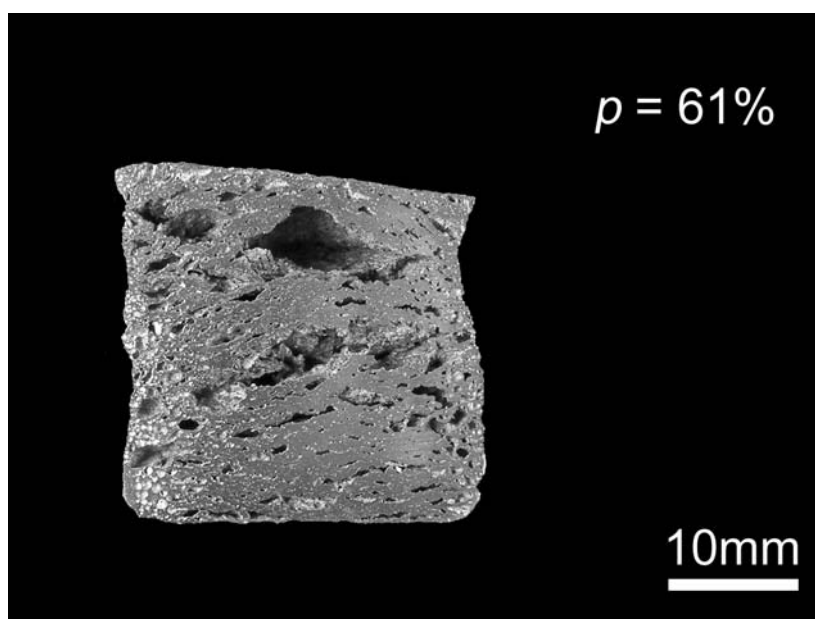


図 2.14  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  における発泡体の断面写真

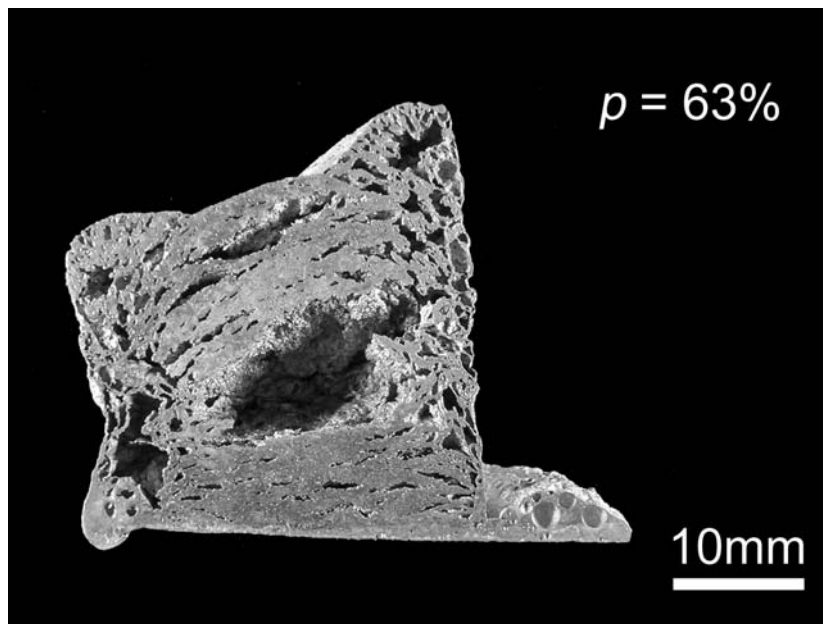


図 2.15  $T_F = 973 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  における発泡体の断面写真

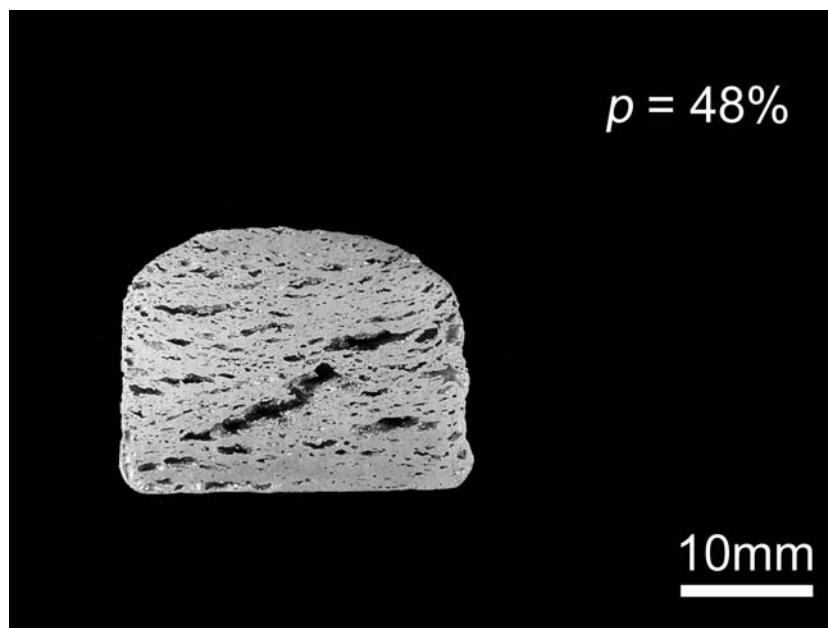


図 2.16  $T_F = 823 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  における発泡体の断面写真

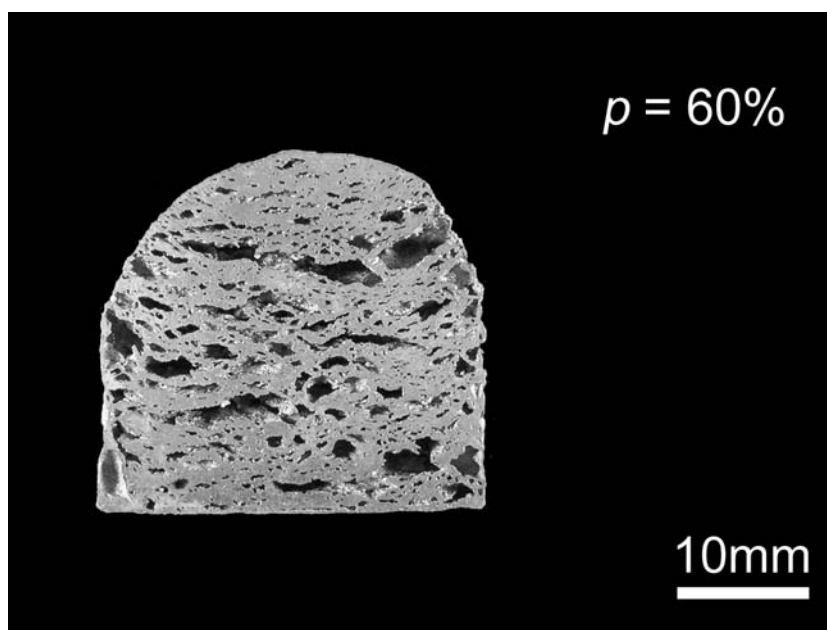


図 2.17  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  における発泡体の断面写真

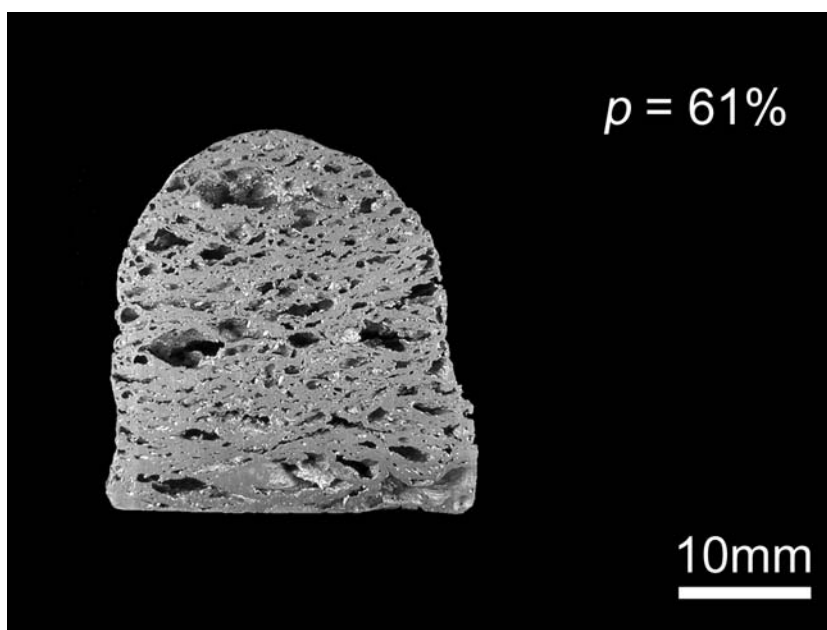


図 2.18  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  における発泡体の断面写真

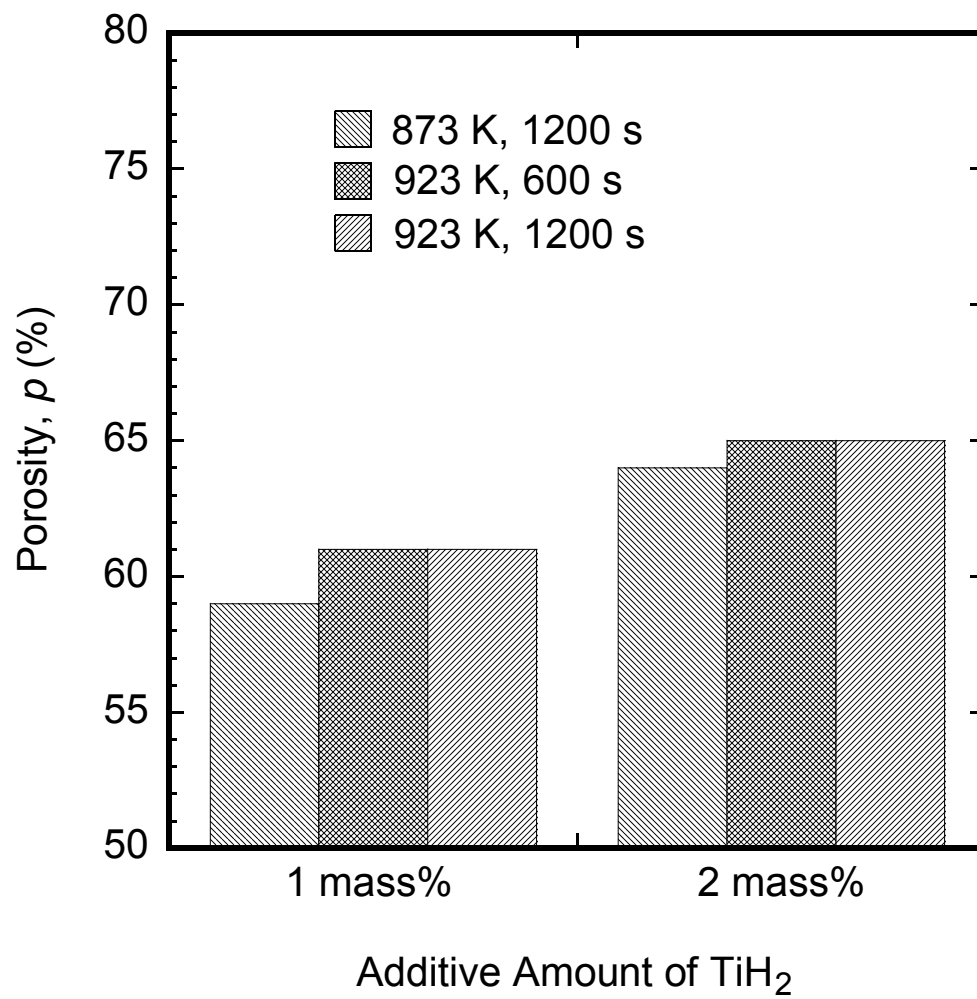


図 2.19  $\text{TiH}_2$  添加量による気孔率の変化

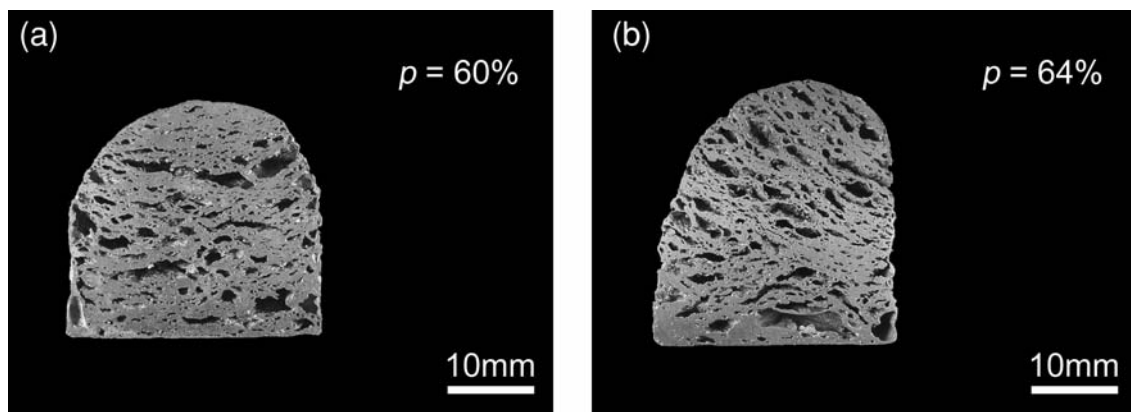


図 2.20 発泡条件  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  において  $\text{TiH}_2$  添加量を増加させたときの変化

(a) 1 mass%  $\text{TiH}_2$  (b) 2 mass%  $\text{TiH}_2$

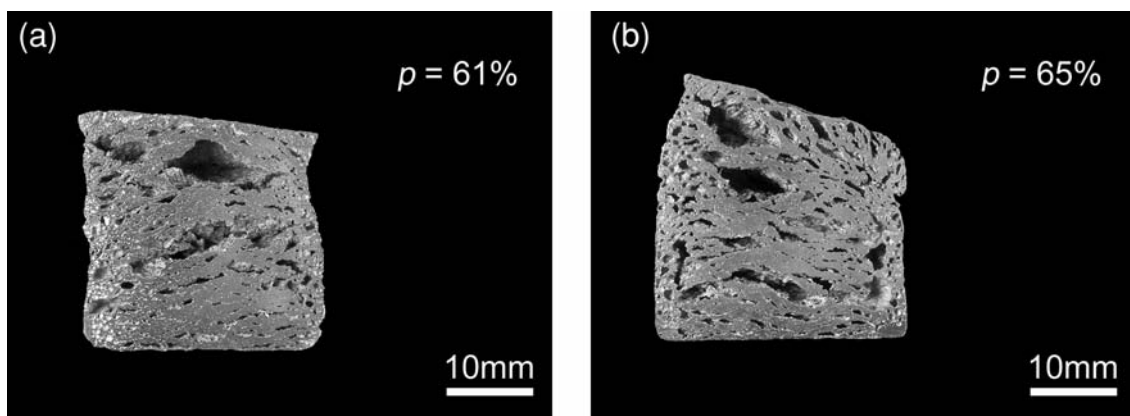


図 2.21 発泡条件  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  において  $\text{TiH}_2$  添加量を増加させたときの変化

(a) 1 mass%  $\text{TiH}_2$  (b) 2 mass%  $\text{TiH}_2$

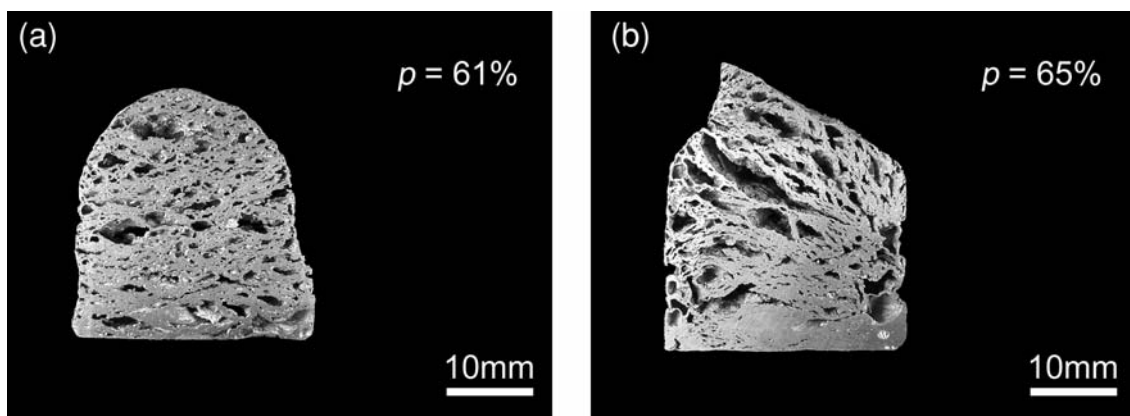


図 2.22 発泡条件  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  において  $\text{TiH}_2$  添加量を増加させたときの変化

(a) 1 mass%  $\text{TiH}_2$  (b) 2 mass%  $\text{TiH}_2$

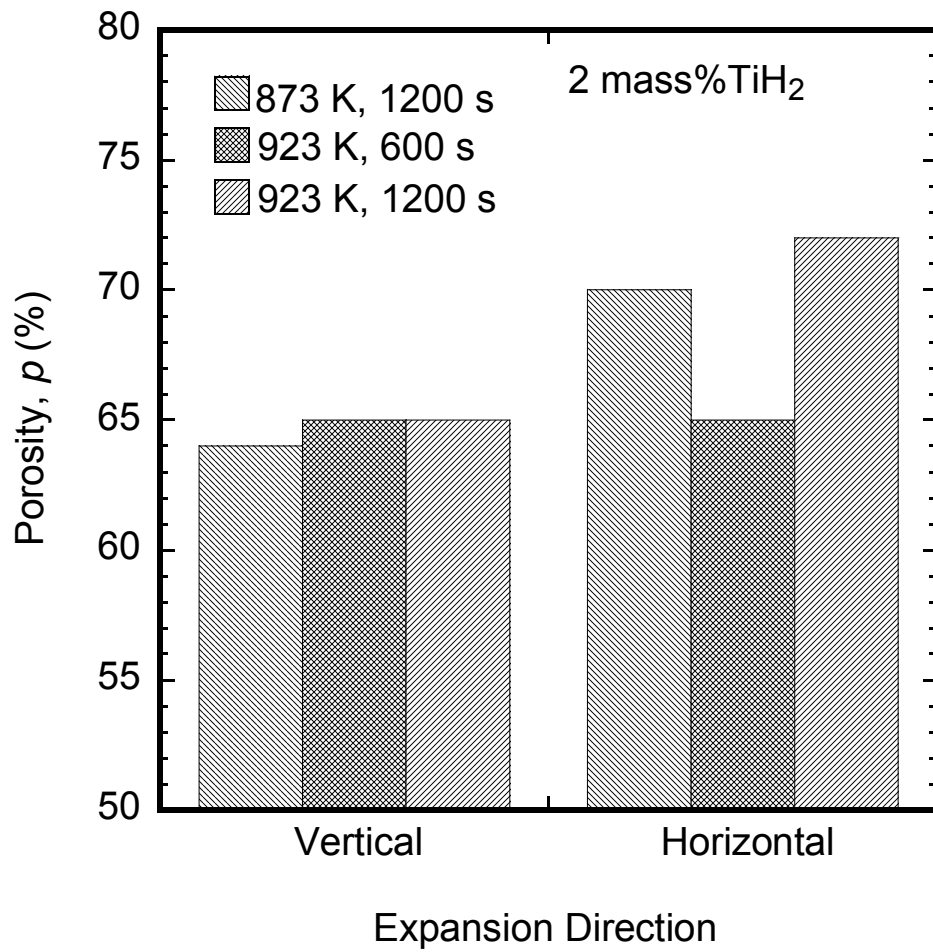


図 2.23 発泡方向による気孔率の変化

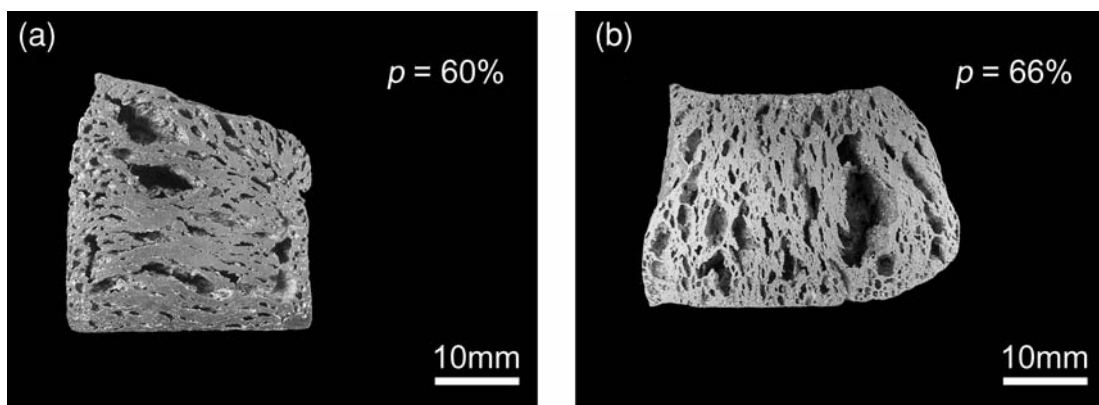


図 2.24 発泡条件  $T_F = 923$  K、 $t_H = 600$  s での発泡方向によるセル形態の変化

(a) 重力と平行方向 (b) 重力と垂直方向



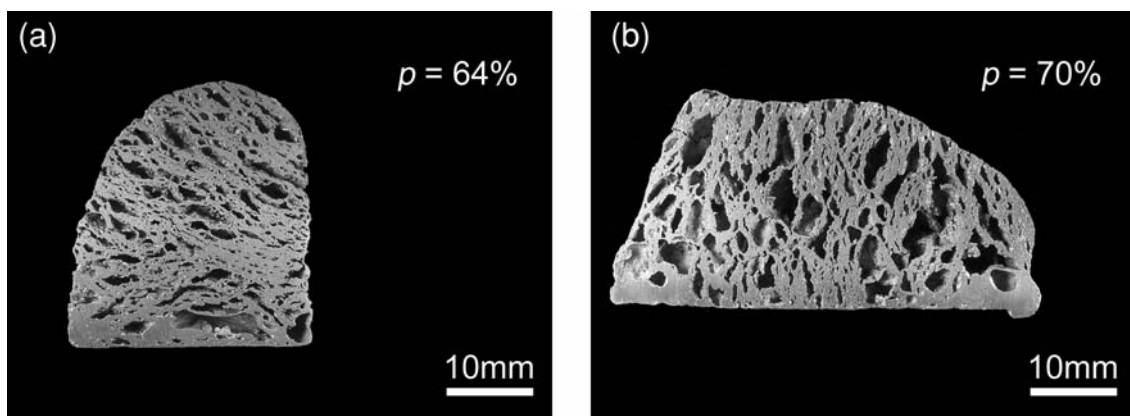


図 2.25 発泡条件  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  での発泡方向によるセル形態の変化

(a)重力と平行方向 (b) 重力と垂直方向

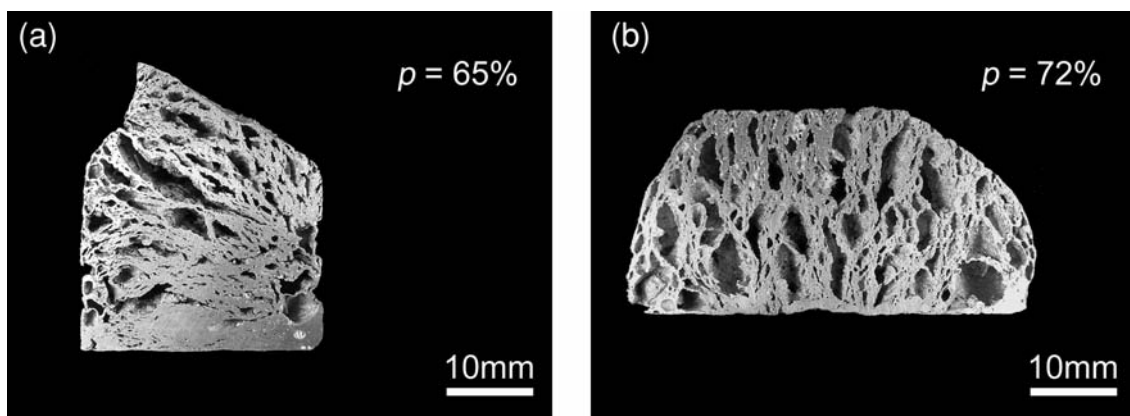


図 2.26 発泡条件  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  での発泡方向によるセル形態の変化

(a)重力と平行方向 (b) 重力と垂直方向

### 2.3.3 セル壁の微細構造

気孔の画像解析により得られた気孔径、アスペクト比、気孔の配向角度の分布を図 2.25(a)～(c)にそれぞれ示す。平均気孔径は  $1.2 \text{ mm}$ 、平均気孔アスペクト比は  $0.48$ 、平均配向角度は  $88^\circ$ であった。気孔の配向角度が  $60 \sim 120^\circ$ の範囲に約  $70\%$ あることから、実際に気孔の長径がホットプレス方向と垂直方向に配向していることがわかる。図 2.26 に熱処理を行った試験片のセル壁の SEM 観察結果を示す。溶体化処理後急冷し、人工時効を施すことにより、Al-rich 相(黒い部分)と Zn-rich 相(白い部分)で構成される微細な等軸結晶粒が得られた。切片法から求めた平均結晶粒径は  $1.6 \text{ }\mu\text{m}$  であり、このような微細構造は試験片全体で観察された。

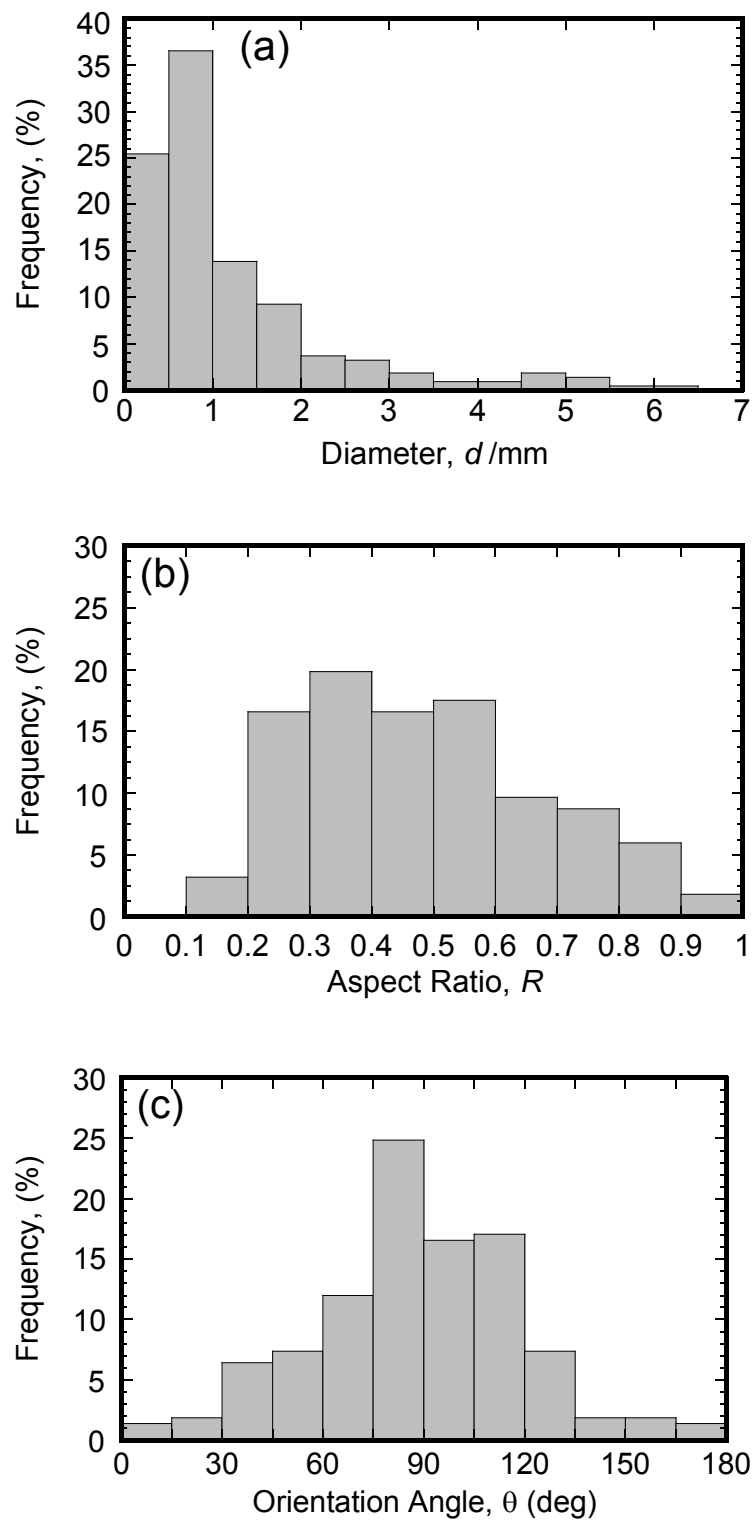


図 2.27 気孔の画像解析結果 (a)気孔径の分布 (b)気孔のアスペクト比の分布 (c)気孔の配向角度の分布

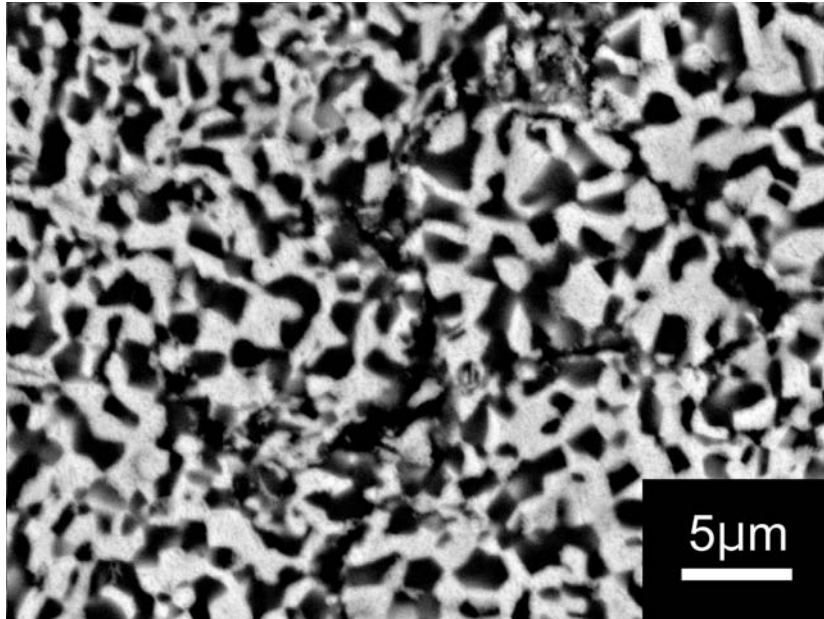


図 2.28 SEM-BEI によるセル壁の微細構造

#### 2.3.4 圧縮試験結果

得られた発泡体より、縦方向、及び横方向の試験片寸法はそれぞれ  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  及び  $10 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$  とした。ここで横方向の試験片の短辺  $10 \text{ mm}$  は、画像解析より求めた平均気孔径  $1.2 \text{ mm}$  の  $8.3$  倍であり、JIS H 7902 に記載されている  $10$  倍以上という規格に準拠していない。しかしながら、従来の研究では  $8$  倍以上ならば安定した圧縮特性が得られているので[3]、本研究での試験片寸法の違いによる影響はほとんどないと考えられる。

図 2.29 にクロスヘッド速度  $1 \text{ mm/min}$  で縦方向、及び横方向に圧縮した試験片の応力ひずみ曲線を示す。ここで、プラトー応力は  $20 \sim 30\%$  ひずみの応力平均値で定義されている[4]。横方向に圧縮した試験片の初期最大圧縮応力及びプラトー応力は、縦方向に圧縮した試験片と比較して非常に高くなっており、圧縮方向による強度の異方性が生じていることがわかる。

表 2.2 にポーラス Zn-22Al 合金の圧縮試験結果を示す。試験片の気孔率は採取する場所によって異なり、その範囲は  $60 \sim 80\%$  と広い。気孔率が高くなると変形応力は相対的に低くなるため、厳密に変形応力の比較をする場合には気孔率の影響を排除する必要がある。クローズドセル型ポーラス金属の塑性変形強度を表す式として、ポーラス金属の圧縮相対降伏強度は相対密度の  $3/2$  乗に比例するという以下の式が知られている[5]。

$$\frac{\sigma}{\sigma_{ys}} = C \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.4)$$

ここで、 $\sigma$  はポーラス金属の降伏応力、 $\sigma_{ys}$  は緻密なセル壁材料の降伏応力、 $C$  はセル形態に関連した比例定数である。本研究におけるポーラス Zn-22Al 合金もこの式にしたがうと仮定すると、変形応力を相対密度の 3/2 乗で除することで気孔率の影響を排除して比較することができる。この補正された初期最大圧縮応力及びプラトー応力について比較を行うと、縦方向、横方向の両方とも、ひずみ速度の増加とともに増加していることがわかる。

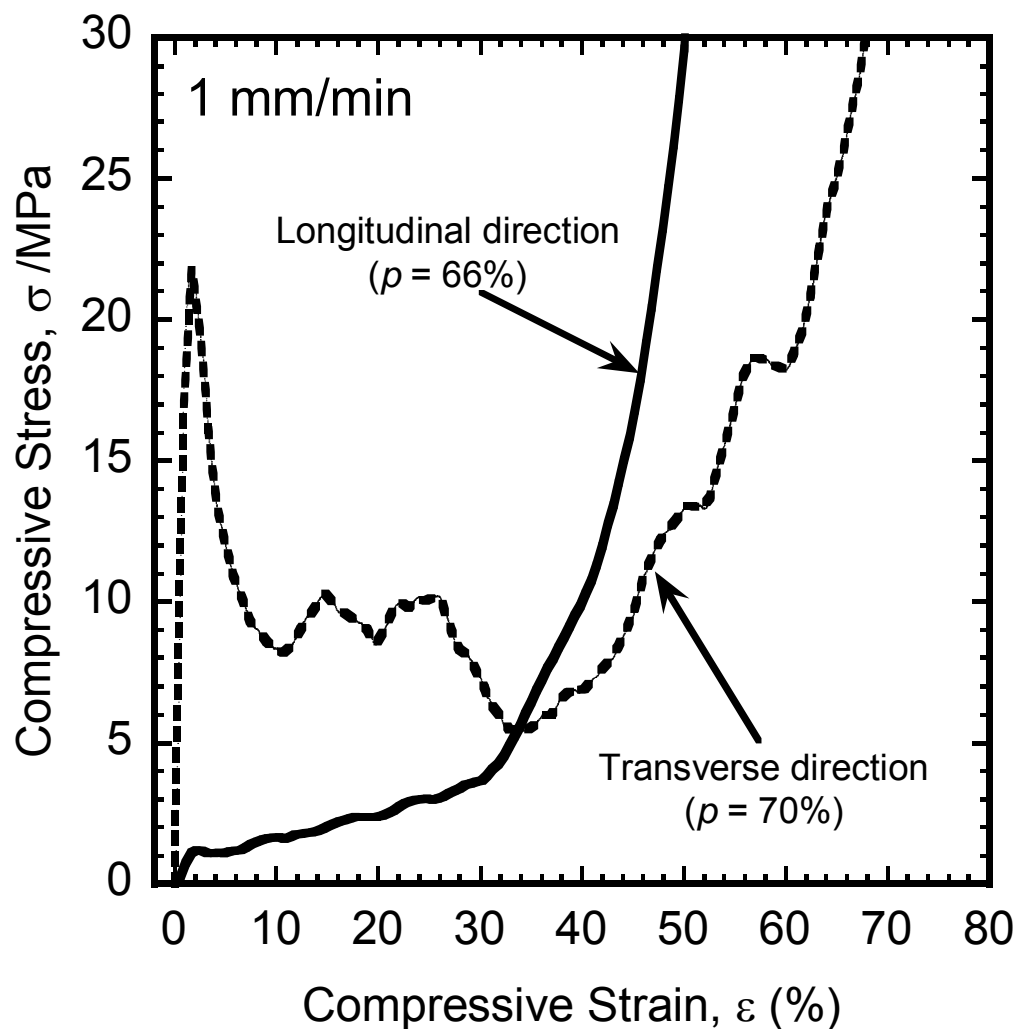


図 2.29 クロスヘッド速度 1 mm/min におけるポーラス Zn-22Al 合金の圧縮応力-ひずみ曲線

表 2.2 ポーラス Zn-22Al 合金の圧縮試験結果

Compressive direction	Initial strain rate, $\dot{\epsilon} / \text{s}^{-1}$	Porosity, $p (\%)$	Initial peak stress, $\sigma_i / \text{MPa}$	Corrected initial peak stress, $\sigma_i / (\rho^* / \rho_s)^{3/2} / \text{MPa}$	Plateau stress, $\sigma_{pl} / \text{MPa}$	Corrected plateau stress, $\sigma_{pl} / (\rho^* / \rho_s)^{3/2} / \text{MPa}$
Longitudinal	$7.4 \times 10^{-4}$	66	1.21	6.01	3.09	15.3
	$3.7 \times 10^{-3}$	80	1.20	13.0	2.63	28.4
	$1.1 \times 10^{-1}$	75	2.28	18.3	3.45	27.6
Transverse	$1.1 \times 10^{-3}$	70	21.8	133	9.35	57.0
	$5.6 \times 10^{-2}$	73	21.4	152	9.93	70.4
	$1.7 \times 10^{-1}$	60	46.5	187	32.2	130

## 2.4 考察

### 2.4.1 セル形態に及ぼす発泡条件の影響

$T_F = 823 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  及び  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  及び  $T_F = 973 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  の結果は、低い気孔率で、非常に大きなセルが存在している。 $T_F = 823 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  及び  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  に関して、他の実験条件と比較して低温度である。そのため、保持時間内に十分な水素が  $\text{TiH}_2$  から分解しなかったため、保持時間内にプリカーサが十分に溶融せず、水素が発生するときの内圧と比較して変形抵抗が大きかったためと考えられる。一方、 $T_F = 973 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  の発泡条件における気孔率は 63% であるが、非常に粗大な気孔が存在している。これは、高温で保持させたため、プリカーサが溶融した状態における粘度が他の発泡条件と比較して低く、セルの合体が促進されたためと考えられる。 $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  及び  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  及び  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  は高気孔率で良好な結果が得られている。

$\text{TiH}_2$  添加量が増加すると気孔率が上昇した。しかしながら、 $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  の発泡条件において鉛直方向に対して密度差が顕著に見られた。 $\text{Zn-22Al}$  合金は密度が高いため、鉛直方向に発泡させると重力の影響が大きい。

膨張方向が重力の影響を受けない水平方向に発泡させたところ、 $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 600 \text{ s}$  の条件以外は気孔率が上昇している。 $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  では気孔率は上昇していることから、保持時間が十分でなかったことが考えられる。

一般的にポーラス金属のセル形態は、高気孔率で小さな気孔が均一であることが望ましい。画像解析より、 $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  と  $T_F = 923 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$  の条件で得られたポーラス Zn-22Al 合金の平均気孔径は、それぞれ  $2.68 \text{ mm}$  と  $3.02 \text{ mm}$  であった。したがって、本研究における最も良好なポーラス Zn-22Al 合金の発泡条件は、 $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 1200 \text{ s}$ 、 $\text{TiH}_2$  添加量  $2 \text{ mass\%}$  であることが明らかになった。

#### 2.4.2 圧縮特性に及ぼすセル形態の異方性

従来の研究において、プリカーサに予ひずみを与えると、発泡時に予ひずみ方向に優先的に膨張し、セル形態は予ひずみ方向に偏平することが報告されている[6]。さらに、その予ひずみの量が増加すると、これらの傾向が増大する。本研究におけるプリカーサは、一軸ホットプレスによる加工ひずみを与えられており、加工ひずみ方向に膨張し、気孔の配向は加工ひずみ方向に扁平するといった、従来の研究と同様の傾向を示している。したがって本研究においても、プリカーサに与えた加工ひずみが、セル形態の異方性や膨張方向に影響を及ぼす主要因であることがわかる。

試験片の縦方向、すなわち異方性を有するセルの短軸方向に圧縮する場合、圧縮方向と垂直なセル壁の曲げ変形が生じるが、試験片の横方向、すなわちセルの長軸方向に圧縮する場合、圧縮方向と垂直なセル壁の曲げではなく圧縮方向と平行なセル壁の座屈が支配的になると考えられる。したがって、横方向に圧縮すると変形抵抗が大きくなるため、初期最大圧縮応力及びプラトー応力が高くなる。また、横方向に圧縮した試験片は、縦方向よりも初期最大圧縮応力からの応力降下と、プラトー領域において大きく波打つような圧縮挙動を示すが、これも座屈によるセル壁の脆性的な破壊による影響であると考えられる。初期最大圧縮応力の直後に著しい応力低下が生じ、その後も波打つような脆性的な圧縮挙動を示す場合、効率的に衝撃エネルギーを吸収することができない。衝撃エネルギー吸収材料として適しているのは、縦方向のような応力変動の少ない延性的な圧縮挙動を示す材料であるが、強度が低いと吸収できるエネルギーは小さくなる。したがって、ポーラス Zn-22Al 合金のセル形態は等方的であることが望ましい。セル形態をより等方的にするためには、HIP(Hot Isostatic Pressing)を用いるなどをして等方的なプリカーサを作製することが必要である。

ポーラス金属のセル形態に異方性が存在すると、圧縮強度にも異方性が生じることは従来の研究で報告されている[7,8]。Huber ら[9]は、異方性を有する発泡体の圧縮方向による塑性

崩壊応力の比を、オープンセル型のユニットモデルから式(2.5)のように導出した。

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_T} = \frac{2R}{1 + \frac{1}{R}} \quad (2.5)$$

ここで、 $R(0 \leq R \leq 1)$ は気孔アスペクト比、 $\sigma_L$ と $\sigma_T$ はそれぞれ縦方向と横方向の塑性崩壊応力である。この塑性崩壊応力を、クロスヘッド速度 1 mm/min での補正プラトー応力として計算すると、 $\sigma_L / \sigma_T = 0.268$ となる。この実験値は、画像解析により求めた平均気孔アスペクト比  $R = 0.48$  を代入することで得られる理論値 0.311 と近い値となる。したがって、ポーラス Zn-22Al 合金の機械的性質の異方性はセル形態の異方性によるもので、上式にしたがうことが確認された。実験値と理論値の若干の差は、セル膜の存在による影響と考えられる。

ポーラス Zn-22Al 合金の超塑性特性を議論するために、 $m$  値を評価した。 $m$  値は式(1.3)より求めることができるが、本研究では変形応力として補正プラトー応力を用いた。図 2.30 に異なる圧縮方向におけるひずみ速度と補正プラトー応力の関係を示す。比較として、同様な熱処理を施した緻密な Zn-22Al 合金の室温圧縮試験で得られた 0.2%耐力と典型的なポーラスアルミニウムである ALPORAS(気孔率 89%)の結果を示す。この材料の  $m$  値は 0.11 であった。一方、ポーラス Zn-22Al 合金の  $m$  値は、圧縮方向によらず 0.13 であった。この  $m$  値は、緻密な Zn-22Al 合金とほぼ同様の値を示しており、超塑性特有の粒界すべりによるものであることがわかる。したがって、 $m$  値はセル形態の異方性ではなく、セル壁の材質のみに影響することが明らかになった。また、ポーラスアルミニウムの  $m$  値と比較して、ポーラス Zn-22Al 合金の  $m$  値は高い値を示した。これはセル壁が粒界すべりを起こしたためである。

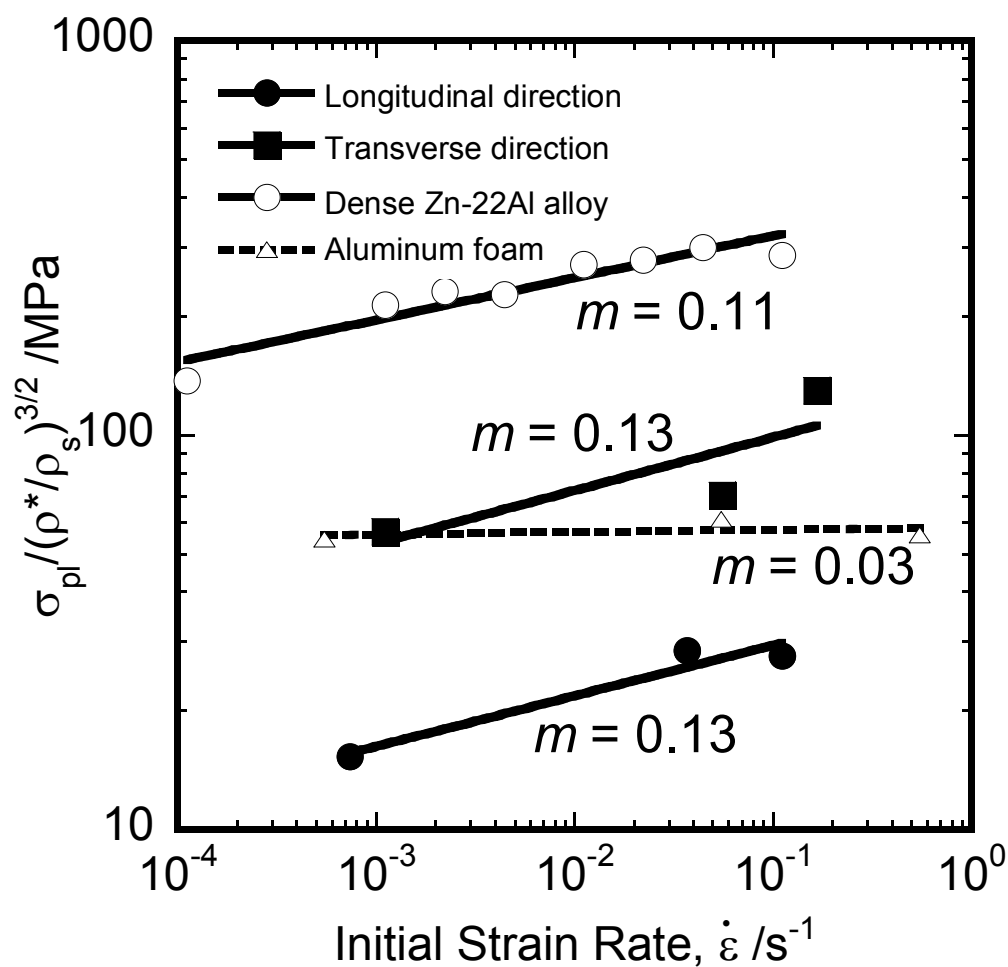


図 2.30 補正したプラトー応力とひずみ速度の関係

## 2.5 結言

粉末法によりポーラス Zn-22Al 合金を作製し、セル形態に及ぼす発泡条件の影響を調査した。また、室温圧縮試験を行うことでポーラス Zn-22Al 合金の機械的特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- (1) プリカーサの充填率の平均は 98.4%で平均値からの最大誤差は 0.772%であり、非常に安定した充填率が得られた。
- (2) 鉛直方向に発泡させた場合、重力の影響を顕著に受けるため気泡が潰れやすく、気孔率の低下や、発泡方向の密度むらが確認されたことから、重力の影響を受けにくい水平方



向に膨張させることが望ましいことが明らかになった。

(3) 本研究で得られたポーラス Zn-22Al 合金は、ほぼ全ての作製条件において異方性が確認された。これは、一軸圧粉することによってプリカーサに異方性が生じたためと考えられる。

(4) 気孔率が高く、気孔径が小さく、気孔径が均一となるような良好な発泡体を作製できる条件は、発泡温度 873 K、保持時間 1200 s、発泡剤添加量 2 mass%であることが明らかになり、そのときの気孔率は 70%となった。

(5) 気孔の長径がホットプレス方向と垂直に配向し、画像解析の結果、平均気孔径 1.2 mm、平均気孔アスペクト比 0.48、平均配向角度 88°であった。セル形態の異方性は、プリカーサに与えた加工ひずみによるものである。

(6) 室温圧縮における補正プラトー応力より算出した  $m$  値は  $m = 0.13$  で、緻密材と同様の値を示した。

(7) 粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金は、圧縮方向によるプラトー応力の異方性が強く現れた。圧縮方向による機械的性質の異方性は、Huber モデルにしたがうことが確認された。

(8) ポーラス Zn-22Al 合金の  $m$  値は圧縮方向による違いが見られなかった。 $m$  値はセル形態の異方性ではなく、セル壁の材質のみに影響することが明らかになった。

## 第 2 章参考文献

- [1]K. Kitazono and Y. Takiguchi: "Room Temperature Superplastic Deformation of Closed-Cell Zinc Alloy Foams", *Scripta Materialia* 55 (2006) 501-504.
- [2]F. V. Zeppelin, M. Mirscher, H. Stanzick and J. Banhart: "Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals", *Composites Science and Technology* 63 (2003) 2293-2300.
- [3]I. Jeon and T. Asahina: "The effect of structural defects on the compressive behavior of closed-cell Al foam", *Acta Materialia* 53 (2005) 3415-3423.
- [4]JIS H 7009 ポーラス金属用語
- [5]L. J. Gibson and M. F. Ashby: "Cellular Solids: Structure and Properties", 2nd ed., (Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1997).
- [6]R. Suzuki and K. Kitazono: "Quantitative Evaluation of the Anisotropic Foaming Behavior for Aluminum Foams", *Journal of the Japan Institute of Metals* 74 (2010) 314-320. (In Japanese.)
- [7]K. Kitazono, Y. Kikuchi, E. Sato and K. Kuribayashi: "Anisotropic compressive behavior of Al-Mg alloy foams manufactured through accumulative roll-bonding process", *Materials Letters* 61 (2007) 1771-1774.
- [8]Y. Mu, G. Yao and H. Luo: "Effect of cell shape anisotropy on the compressive behavior of closed-cell aluminum foams", *Materials and Design* 31 (2010) 1567-1569.
- [9]A. T. Huber and L. J. Gibson: "Anisotropy of foams", *Journal of Materials Science* 23 (1988) 3031-3040.

## 第 3 章 溶湯発泡法によるポーラス Zn-22Al 合金の作製

### 3.1 緒言

第 1 章で述べたように、溶湯発泡法は溶融させた金属中に発泡剤粉末を添加することで熱分解によりガスを発生させ、溶湯を直接発泡させてそのまま凝固することで発泡体を得る方法である。粉末に加工する必要がないため、粉末法と比べて低いコストで製造できる反面、発泡時の重力方向に密度差が生じやすく[1,2]、比較的気孔径が大きい。発泡体のセル形態は溶湯の粘度や表面張力といった物性に大きく影響するため、発泡条件を細かく調整する必要がある。攪拌時間のばらつきを防ぐために溶湯の温度プロファイルと攪拌時間を測定し、発泡温度のばらつきを防ぐために溶湯を高温に保持したままで攪拌などの操作が行える電気坩堝炉を使用した。また、溶湯発泡法の最大の利点である量産性を考慮して、大きな坩堝を用いて Zn-22Al 合金の発泡を行った。得られたポーラス Zn-22Al 合金の断面を観察し、発泡条件が気孔率やセル形態にどのような影響を及ぼすか調査し、最適条件を確立することを目的とした。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 発泡試験

素材となる Zn-22Al 超塑性合金は、神戸製鋼所から提供された  $\phi 30\text{ mm} \times 1500\text{ mm}$  の合金インゴットを用いた。Al-Zn 二元状態図を図 3.1 に示す[3]。状態図より、Zn-22Al 合金は溶融相から温度を冷却していく場合、753 K で凝固が開始し、693 K で凝固が終了する。凝固開始点と凝固終了点の間では液相から  $\alpha'$ -Al 相が晶出するので、この区間はこれらの混在状態が続く。このとき溶湯は固液共存状態のスラリーとなり、その微細固相の懸濁分散により見かけの粘度が増加する。温度を下げると凝固していくため、溶湯スラリーの粘度は温度によって制御することができる。本実験で使用した Zn-22Al 合金もそれぞれの温度で同じ挙動を示した。そこから更に冷却すると、550 K で共析反応を示す。

走査型電子顕微鏡(SEM、日本電子製、JSM-T330A)の反射電子像(BEI COMPO)で撮影した Zn-22Al 合金の組織写真を図 3.2 に示す。黒い部分が Al-rich 相、白い部分が Zn-rich 相を示している。図のように、Zn-22Al 合金は結晶粒径が 10  $\mu\text{m}$  以下の非常に微細な等軸組織を有していることがわかる。

本研究で用いられる溶湯発泡法は、熔融金属に発泡剤を加えて発泡させるだけで、粉末法のような試料準備が無い分簡単なプロセスで発泡体を得ることができる。しかしながら、手法を確立するために多くの実験条件を選定しなければならず、さらにそのほとんどの発泡条件が得られた発泡体の気孔率、気孔径や気孔の分散などのセル形態、発泡剤の分散に影響する。これらの中で最も重要な発泡条件は発泡させる時の温度であると考えられる。その理由は、熔融金属は温度によって粘度が変化し、発泡剤も温度によってガス放出量及びガス放出速度が変化するためである。

試料を加熱するための電気炉は、電気坩堝炉(アドバンテック東洋製、FUC150FB)を用いて行った。この装置の写真を図 3.4 に示す。この電気坩堝炉は扉が上方にあり、坩堝を取り出すことなく攪拌機を挿入し溶湯を攪拌することができるため、急激な温度低下を防ぐことができる。

発泡試験の模式図を図 3.5 に示す。バンドソー(新ダイワ工業製、RB120FV)を用いて Zn-22Al 合金インゴットから約 300 g の試料に切り分けた後、それを黒鉛坩堝(日本ルツボ製、JIS R2701: 1 種 4 番、高さ 130 mm、口径 105 mm、底径 70 mm、口厚 10 mm、容量 0.53)に入れた。黒鉛坩堝に入れた試料は電気坩堝炉に入れて熔融させ、763~823 K となるまで加熱した。次に炉温を発泡剤を投入するときの溶湯温度(発泡温度  $T_F$ )に設定し、上扉を開けて熔融した Zn-22Al 合金に攪拌機(HEIDON 製、スリーワンモータ BL1200)を挿入し、2 つの耐火断熱レンガ(加賀耐火煉瓦製、並型 230 $\times$ 114 $\times$ 65 mm<sup>3</sup> 最高使用温度 1473~1773 K)で蓋をしてから、熱電対(CHINO 製、熱電対検出器 DZ1000 温度分解能 1 K)で温度を測定しながら攪拌機により Zn-22Al 合金溶湯を回転速度 900 rpm で大気中にて 900 s 攪拌した。ここで、発泡温度  $T_F$  は溶湯の増粘に必要な固液共存温度域と、TiH<sub>2</sub> の水素ガス放出温度域を考慮して設定する必要がある。図 3.1 の Zn-Al 二元状態図より、Zn-22Al 合金における固液共存温度域は 673~753 K であり、TiH<sub>2</sub> は約 723 K 以上に加熱すると水素ガスを放出することが知られている[4,5]。これらの点を考慮し、本実験では発泡温度の範囲を  $T_F = 738\sim 793$  K とした。また、攪拌翼(HEIDON 製、スリーワンモータ用プロペラ R)は  $\phi 50$  mm の大きさのプロペラ型で、4 枚羽根のものを 1 つ使用した。Zn-22Al 合金溶湯が発泡温度付近で安定し

たら発泡剤として水素化チタン粉末(高純度化学研究所製、純度 99%以上、粒径 45  $\mu\text{m}$  以下)を 0.2~1 mass%添加し、攪拌機により回転速度 900 rpm で 20 s 攪拌した。攪拌機によって強攪拌することにより、溶湯内に水素化チタン粉末を均一分散させた。攪拌機を溶湯から取り出して溶湯を炉内に保持時間  $t_H = 20 \sim 1800$  s で保持し発泡させた後、黒鉛坩堝ごと発泡体を取り出し、送風機(オーム電機製、ODF-20)により強制空冷を行い、凝固させた。

溶湯の粘度の指標となる溶湯温度による攪拌トルクを計測するため、攪拌機に取り付けた位相差式トルク検出器(小野測器製、SS-005)を用いた。溶湯温度を一定にして 900 rpm で攪拌を開始した後、1 s 毎に計測を行い、30 s の平均値をその温度におけるトルク値とした。

図 3.6 に発泡試験中の  $T_F = 753$  K、 $t_H = 600$  s の条件における溶湯温度とその雰囲気(電気炉内)温度の時間変化を示す。すべての試験において、熔融後から発泡剤投入までの攪拌時間が 900 s となるように溶湯温度を調節した。また、発泡剤投入後に約 10 K の温度降下が測定され、すべての条件においてこれが確認された。これは、室温の  $\text{TiH}_2$  を投入したことによる温度降下及び吸熱反応によるものであると考えられる。したがって、発泡温度が 753 K 以下の条件では、半凝固域下で発泡させたことになる。また、強制空冷過程での溶湯温度は約 0.5 K/s で降下したことがわかる。

得られたポーラス Zn-22Al 合金は電子比重計(アルファミラージュ製、EW-300SG 分解能 0.01  $\text{Mg/m}^3$ )を用いて密度を測定した。この装置の測定法は式(2.1)によって表すことができ、これによって測定物の密度  $\rho$  を求めている。密度測定後は式(2.3)より気孔率  $p$  を算出した。

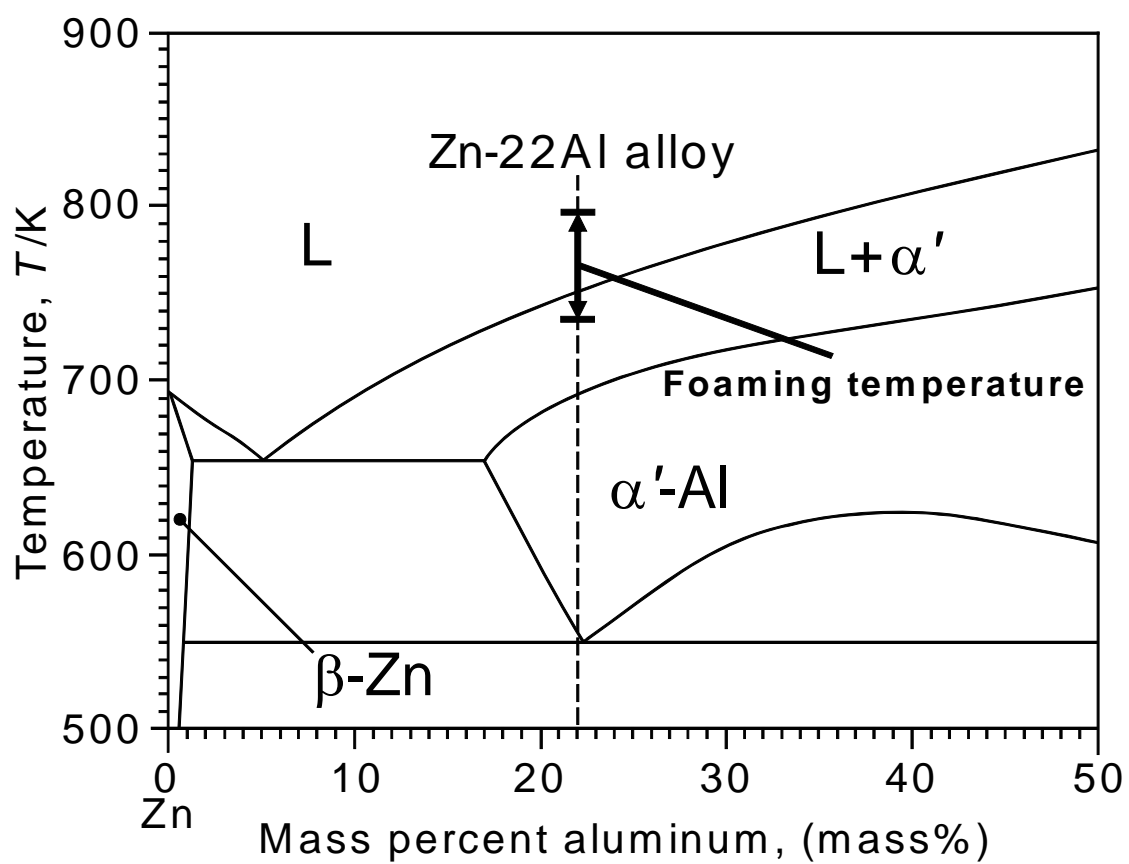


図 3.1 Al-Zn 二元平衡状態図

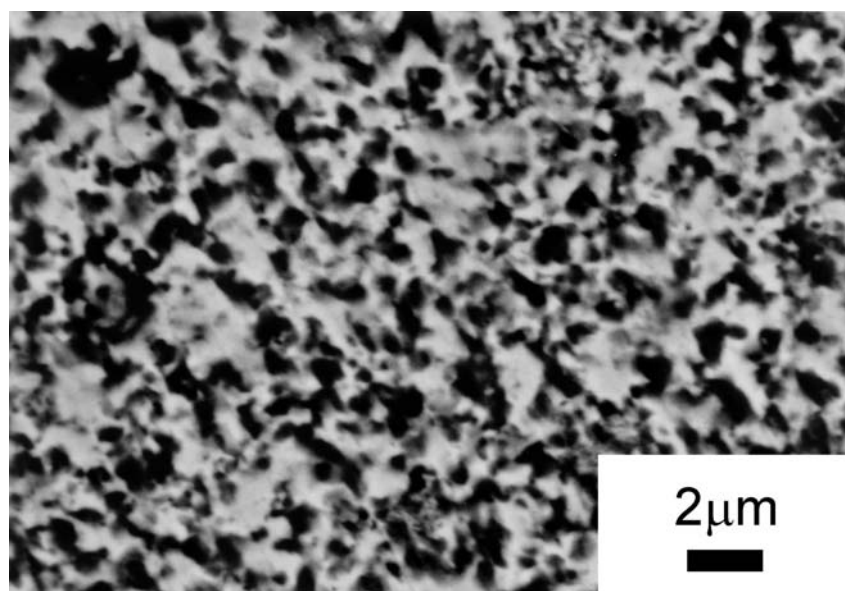


図 3.2 SEM-BEI による Zn-22Al 合金の組織写真

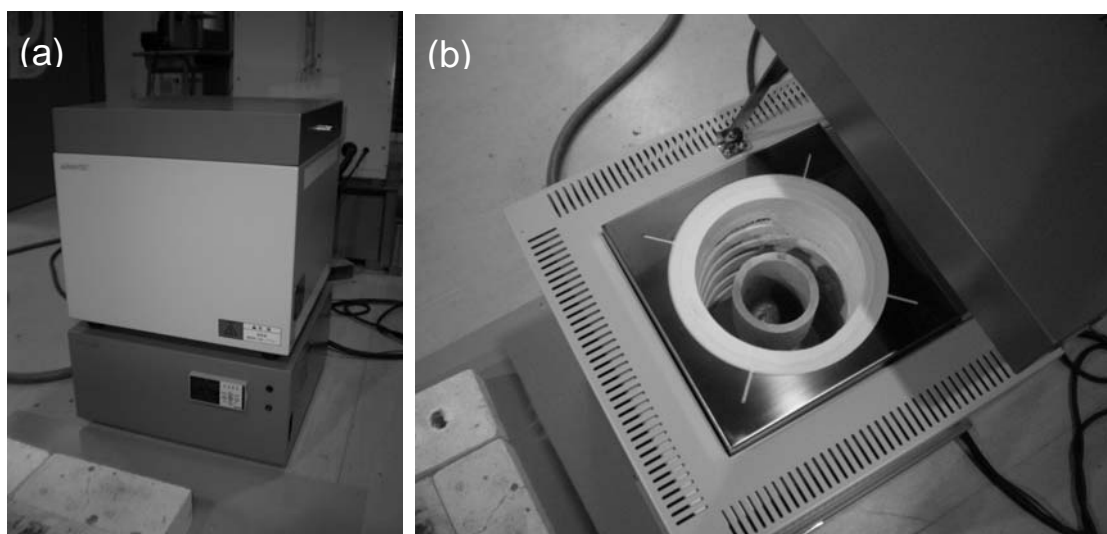


図 3.4 電気坩堝炉

(a)外観 (b)内部

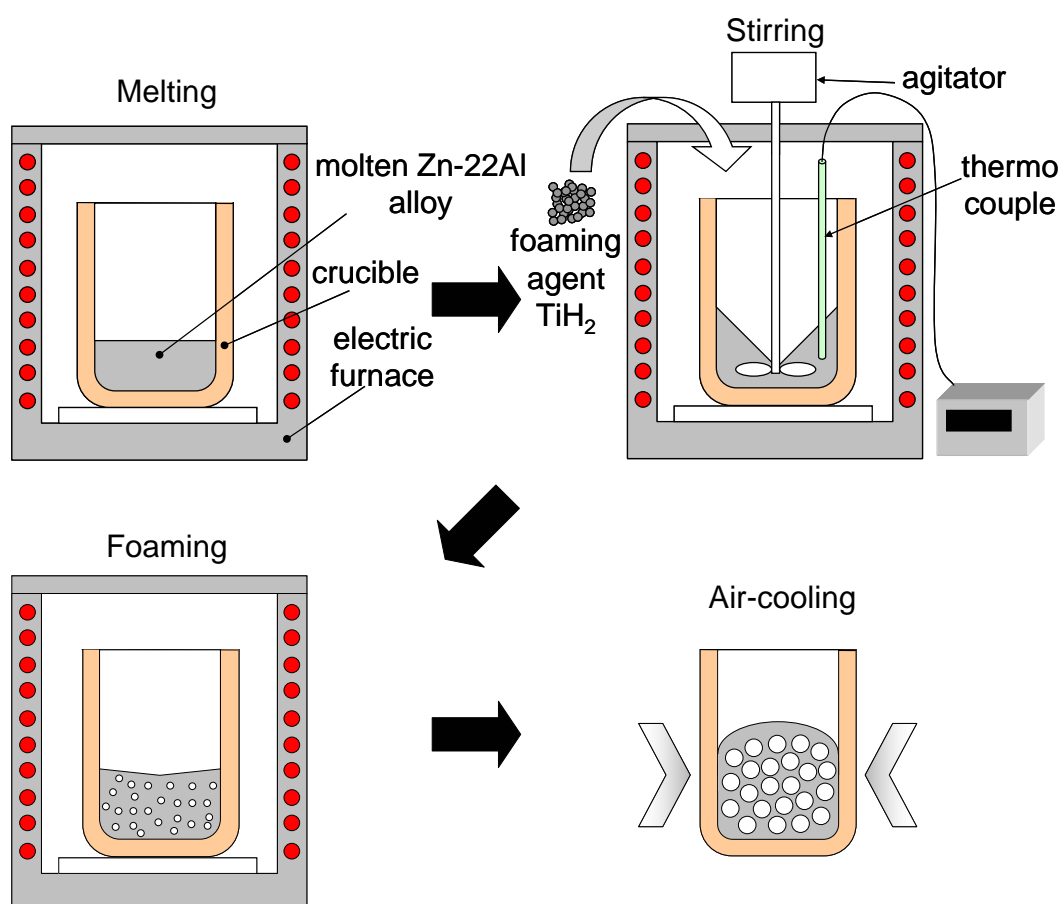


図 3.5 発泡試験の概略

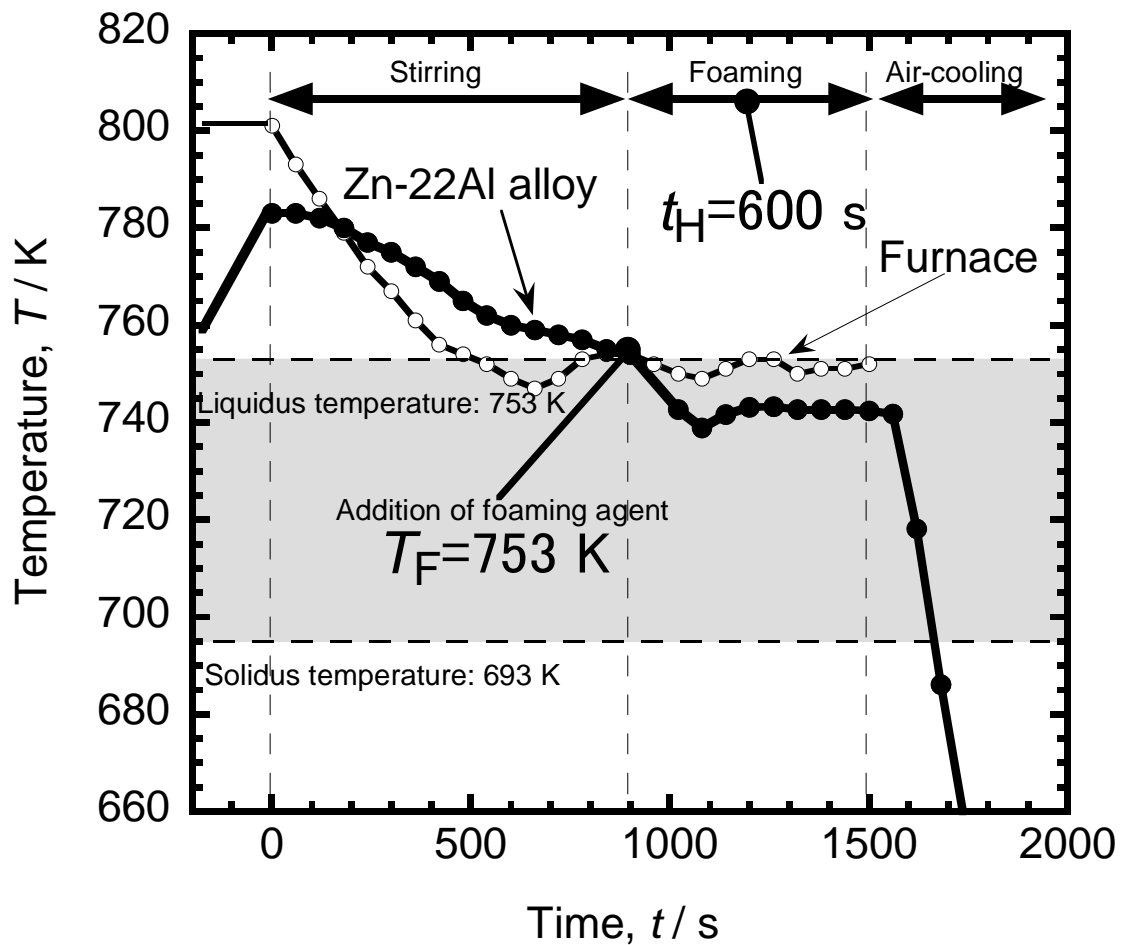


図 3.6 溶融後攪拌時の試料の温度プロファイル

### 3.2.2 セル形態の解析

断面観察のため、ポーラス Zn-22Al 合金はバンドソーを用いて半分に切断し、SiC 耐水研磨紙を取り付けた卓上研磨装置(ムサシノ電子製、MA-200)を用いて潤滑剤として水を流しながら研磨を行った。

断面を研磨した発泡体は、画像解析ソフト Image J(ver. 1.42q)により平均気孔径、アスペクト比などのセル形態を解析するため、撮影前にセル壁と気孔内部の境界を明瞭にして気孔像の抽出を容易にする処理を行った。方法としてはまず黒色粉末スプレーを発泡体断面全体に吹き付けた。乾燥させた後、#1200 の SiC 耐水研磨紙を取り付けた卓上研磨装置を用いて潤滑剤として水を流しながら研磨を行った。この段階で発泡体断面の気孔内部は黒色となっているが、このままの状態では接写撮影を行っても黒色部がある程度光を反射させてしまうため、デジタルカメラを用いてセル壁の反射による逆光を利用した撮影を行い、セル



壁以外の部分を完全に暗くした。

撮影した発泡体断面写真を Image J に取り込んで解析し、気孔像のピクセル数から平均気孔径とその標準偏差を求めた。まず画像を 32 bit に変換した後、解析する気孔を赤く塗りつぶす 2 値化処理を行い気孔とセル壁の境界を明瞭にした。そして、解析範囲と計測する最小面積を設定し、解析を行った。計測する最小面積は、気孔径が 1 mm 以下のマイクロポアを除外するため、 $\pi/4 = 0.78 \text{ mm}^2$  とした。解析により赤色となったそれぞれの気孔の面積が算出される。それぞれの気孔面積より、気孔を真円としたときに相当する直径を求め、この相当円直径  $d_i$  の平均を平均気孔径  $d_a$  とした。式(3.1)にその計算式を示す。

$$d_i = 2\sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad (3.1a)$$

$$d_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (3.1b)$$

ここで  $n$  は解析された気孔数、 $A_i$  は画像解析で得られた気孔部分の面積である。本研究において測定された気孔数は 121~444 個であった。また、平均気孔径のばらつきの指標として標準偏差  $s$  を求め、発泡条件によるセル形態の比較を行った。

### 3.2.3 室温圧縮試験

圧縮試験を行う際の圧縮試験片は、すべて発泡条件  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 20 \text{ s}$ 、1 mass%TiH<sub>2</sub> のものを用いた。この条件で作製されたポーラス Zn-22Al 合金は、ファインカッター(平和テクニカ製、ファインカット HS-25 型)を用いて重力と平行方向及び垂直方向を圧縮方向とした  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  の直方体サイズに切り出し、それを圧縮試験片とした。また、サイズによる影響を調査するため、重力と平行方向を圧縮方向とした  $30 \times 30 \times 45 \text{ mm}^3$  の圧縮試験片を切り出した。圧縮試験片はセルが露出していることから、水に沈めて測定する電子比重計では正確な値を求めることができない。したがって、圧縮試験片の密度は圧縮試験片を十分に乾燥させた後寸法と質量を測定し、体積を質量で除することによってかさ密度を求めた。求めたかさ密度から、式(2.3)を用いて気孔率を算出した。

ポーラス Zn-22Al 合金の超塑性特性を調べるためには、超塑性を生じさせるための微細な結晶粒を得なければならない。本研究では、溶湯中に発泡剤として水素化チタン粉末を投入し発泡させた後、得られた発泡体を強制空冷した。凝固させる際に空冷したとき、セル壁の結晶組織は非常に粗大な状態のままであるため、変形時に超塑性特有の粒界すべりが

生じない。そのため、図 3.2 の出発材料の Zn-22Al 合金インゴットで見られたような非常に微細で均一な組織に再度するための熱処理が必要である。この熱処理プロセスは、溶体化処理を行った後、急冷を行う必要がある。溶体化処理とは、溶解度曲線以上に加熱して溶質原子が過飽和に固溶した均一な組織を得るための処理のことである。溶体化処理後、急冷をすることによって微細な組織が得られるが、熱処理直後は非常に微細であるとはいえ、組織は不安定な状態にあり、時間が経つにつれ次第に結晶粒は成長していく。Zn-22Al 合金を超塑性変形させると、この結晶粒の大きさで最大伸びを生ずる粒径が存在することが知られている[6]。したがって、一般的に Zn-22Al 合金を超塑性変形させるために人工時効処理が行われる。

微細で均一な結晶組織を得るために、直方体に切り出した試験片を 633 K に加熱されたマッフル炉(アズワン製、MMF-2)の中に圧縮試験片を 15 h 保持し、共析相の超微細結晶粒を得るために、氷水に入れて急冷を行った。次に、533 K 加熱された電気炉の中で 8 h 人工時効処理をしたものを圧縮試験片とした。

ポーラス Zn-22Al 合金の圧縮特性を明らかにするために、ひずみ速度を変化させた圧縮試験を室温で行った。すべての圧縮試験は、最大許容荷重 50 kN の万能試験機(島津製作所製、AUTOGRAPH AG-ISD 50kN)を用いて行った。圧縮試験において測定された荷重及び変位は、静的材料試験用データ処理ソフト(島津製作所製、TRAPEZIUM 2 Ver. 2.33)によりデータを取得した。15×15×22.5 mm<sup>3</sup> のサイズの試験片では、クロスヘッド速度を 1~500 mm/min と変化させて圧縮試験を行った。また、30×30×45 mm<sup>3</sup> のサイズの試験片では、15×15×22.5 mm<sup>3</sup> のサイズの試験片とひずみ速度を等しくするため、クロスヘッド速度を 2 倍の 2~1000 mm/min の範囲で圧縮試験を行った。圧縮ひずみはクロスヘッドの変位から求めた。

## 3.3 実験結果

### 3.3.1 発泡試験結果

本実験におけるポーラス Zn-22Al 合金の発泡試験及び画像解析結果を表 3.1 に示す。また、作製したすべてのポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を図 3.7(a)~(l)に示す。発泡剤の添加量が減少すると平均気孔径や気孔径のばらつきが小さくなるが、気孔率は大きく減少する。発泡温度が異なる条件で作製された発泡体((a)、(d)、(h)、(j))を比較すると、発泡温度が上昇するとともに底部の緻密な領域が大きくなり、重力方向の気孔径のばらつきが大きくな

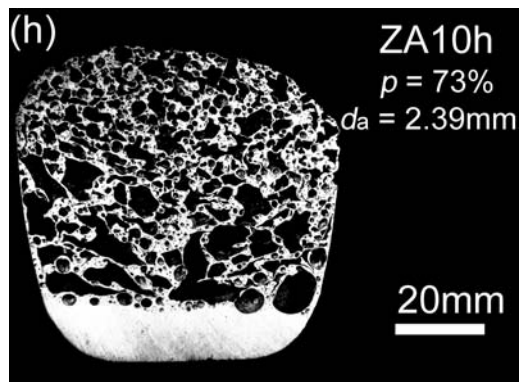
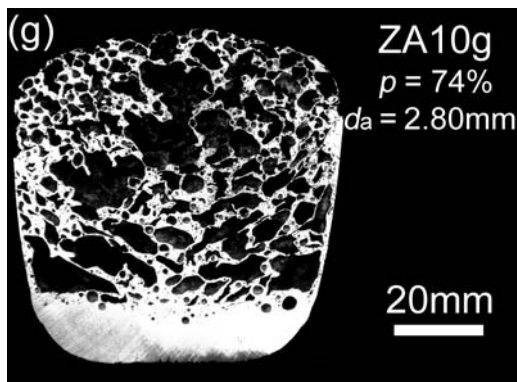
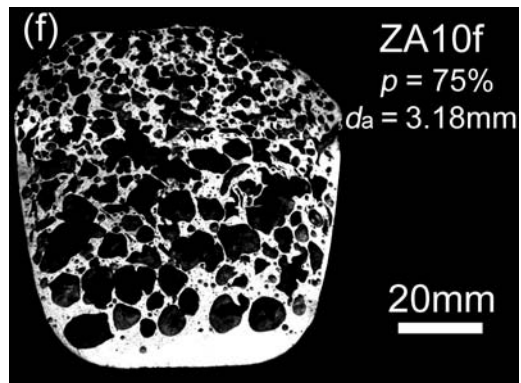
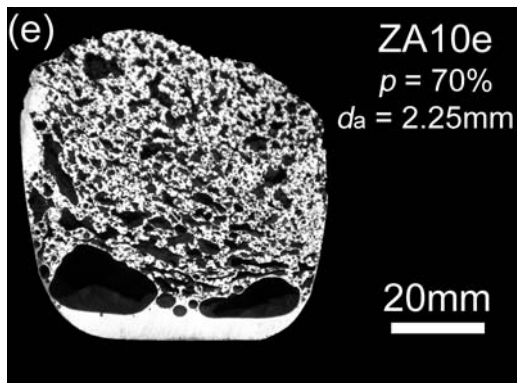
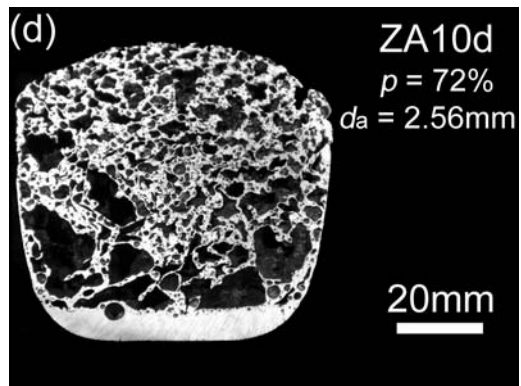
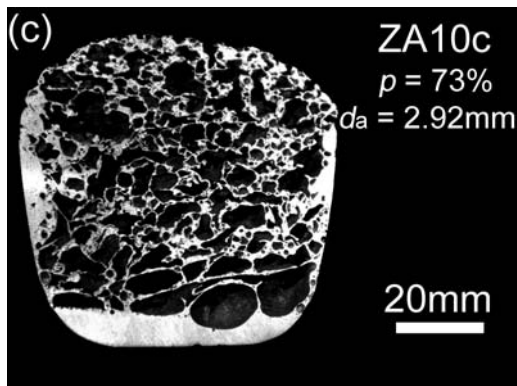
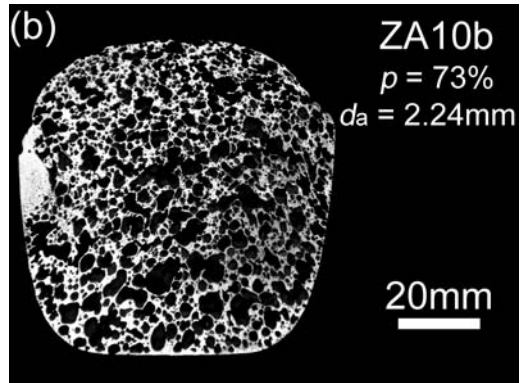
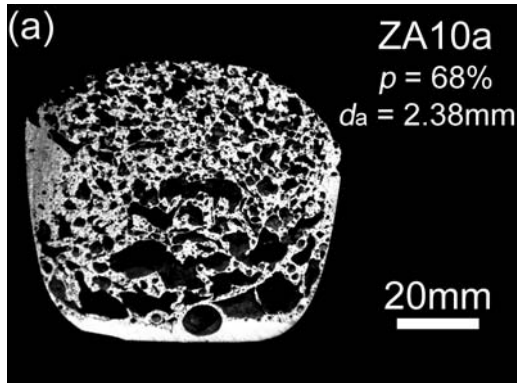
っていることがわかる。また、保持時間が異なる条件で作製された発泡体( $T_F = 753 \text{ K}$  : (b) ~ (e)、 $T_F = 773 \text{ K}$  : (f) ~ (i))を比較すると、こちらも同様に保持時間が大きくなるとともに底部の緻密な領域が大きくなり、下部では粗大で扁平した気孔が見られる。本実験で作製された発泡体は、粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金[2]と比較して等方的なセル形態を有していた。

保持時間を  $t_H = 600 \text{ s}$  に固定し、発泡温度を変化させたときの気孔率の関係を図 3.8 に示す。発泡温度が低い領域では発泡温度の上昇とともに気孔率が増加しており、発泡温度が高い領域では減少した。最も高い気孔率が得られる発泡温度は  $T_F = 753 \sim 773 \text{ K}$  であった。次に  $T_F = 753, 773 \text{ K}$  固定の下、保持時間を変化させたときの気孔率の関係を図 3.9 に示す。どちらの発泡温度の条件も保持時間の増加とともに気孔率が減少しており、減少量は  $T_F = 753 \text{ K}$  のほうが小さかった。

図 3.7(a)~(l)の断面写真から画像解析により解析された気孔径の分布を図 3.10(a)~(l)に示す。ここで縦軸は、横軸の気孔径の範囲にある気孔数を全体の気孔数で除した値であり、全体の気孔数に対する割合を表す。発泡温度が下がると、ZA10i を除いて  $2 \text{ mm}$  以下の微細な気孔の割合が増加する。保持時間が増加すると、平均気孔径及び標準偏差、すなわち気孔径の分散が小さくなるが、 $T_F = 753 \text{ K}$  ではピークが  $t_H = 300 \text{ s}$  にあることがわかる。発泡剤の添加量が減少すると平均気孔率及び標準偏差が非常に小さくなる。本実験において、最も高い気孔率が得られたのは ZA10f の条件で、最も小さい平均気孔径及び最も小さい標準偏差が得られたのは ZA02a の条件であった。

表 3.1 異なる発泡温度、保持時間、TiH<sub>2</sub>添加量で作製されたポーラス Zn-22Al 合金の気孔率、平均気孔径、標準偏差

Sample	Foaming temperature, $T_F/K$	Holding time, $t_H/s$	TiH <sub>2</sub> addition, $c$ (mass%)	Porosity, $p$ (%)	Average pore diameter, $d_a/mm$	Standard deviation, $s/mm$
ZA10a	738	600	1	67.9	2.38	2.27
ZA10b	753	20	1	73.1	2.24	1.78
ZA10c	753	300	1	72.5	2.92	2.81
ZA10d	753	600	1	71.9	2.56	2.42
ZA10e	753	1200	1	70.2	2.25	2.16
ZA10f	773	20	1	75.2	3.18	3.02
ZA10g	773	300	1	73.5	2.80	2.96
ZA10h	773	600	1	72.5	2.39	2.05
ZA10i	773	1200	1	69.0	1.74	1.38
ZA10j	793	600	1	70.6	2.45	2.06
ZA05a	753	20	0.5	48.0	1.14	0.31
ZA02a	753	20	0.2	36.6	1.07	0.28



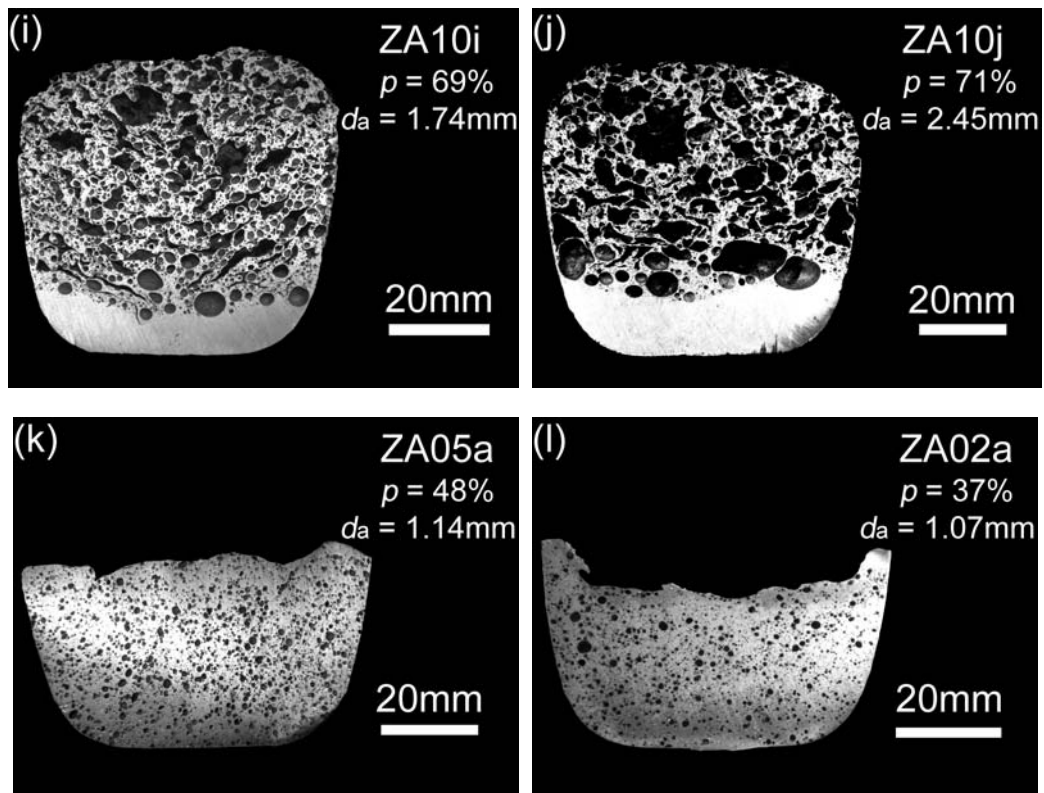


図 3.7 様々な発泡条件から作製されたポーラス Zn-22Al 合金の断面写真

(a) ZA10a (b) ZA10b (c) ZA10c (d) ZA10d (e) ZA10e (f) ZA10f (g) ZA10g (h) ZA10h (i) ZA10i (j) ZA10j (k) ZA05a (l) ZA02a

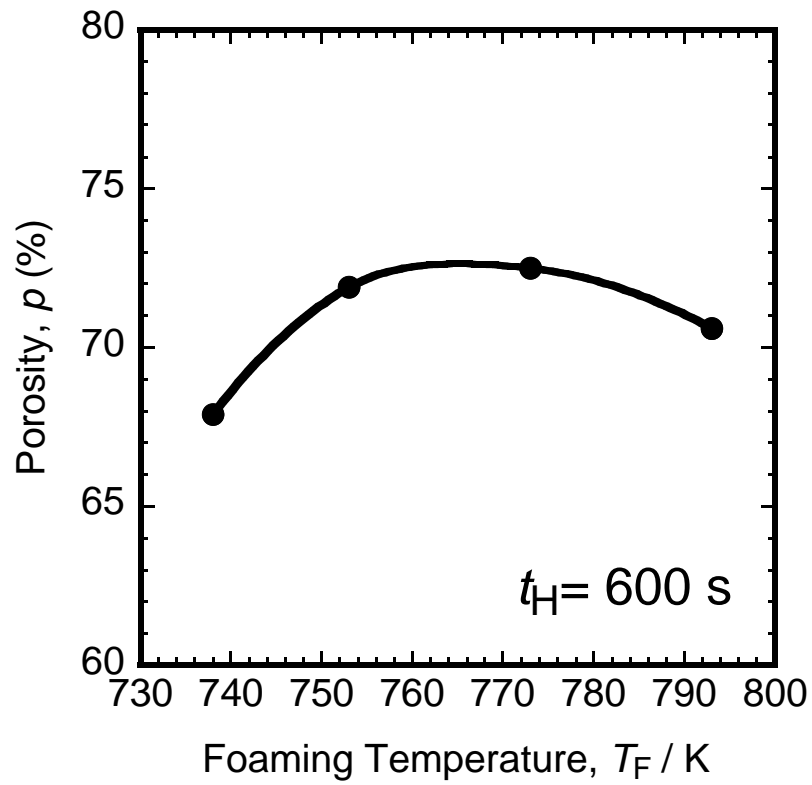


図 3.8  $t_H = 600$  s における発泡温度と気孔率の関係

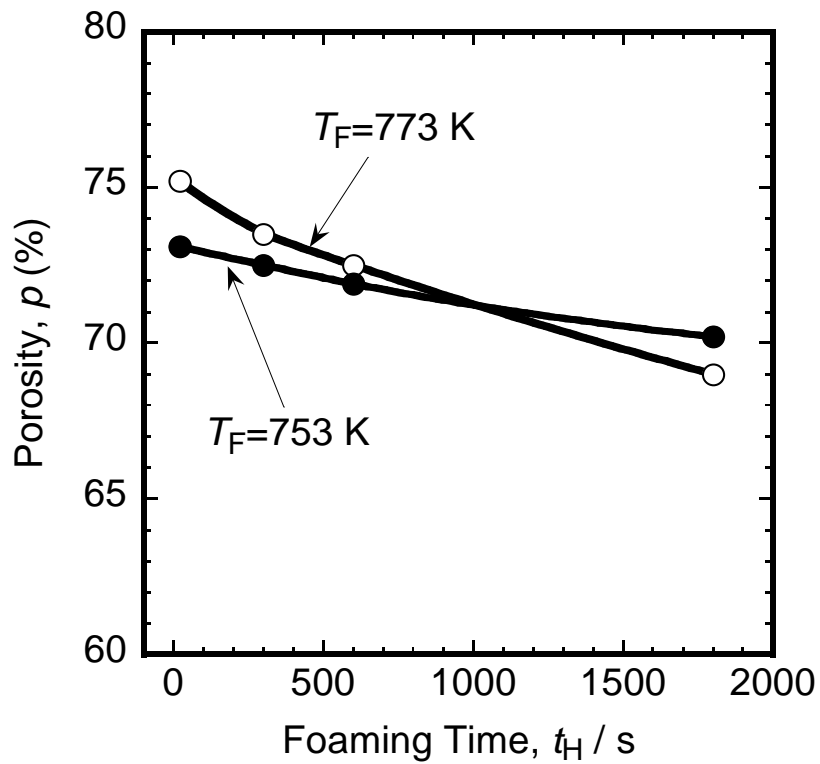
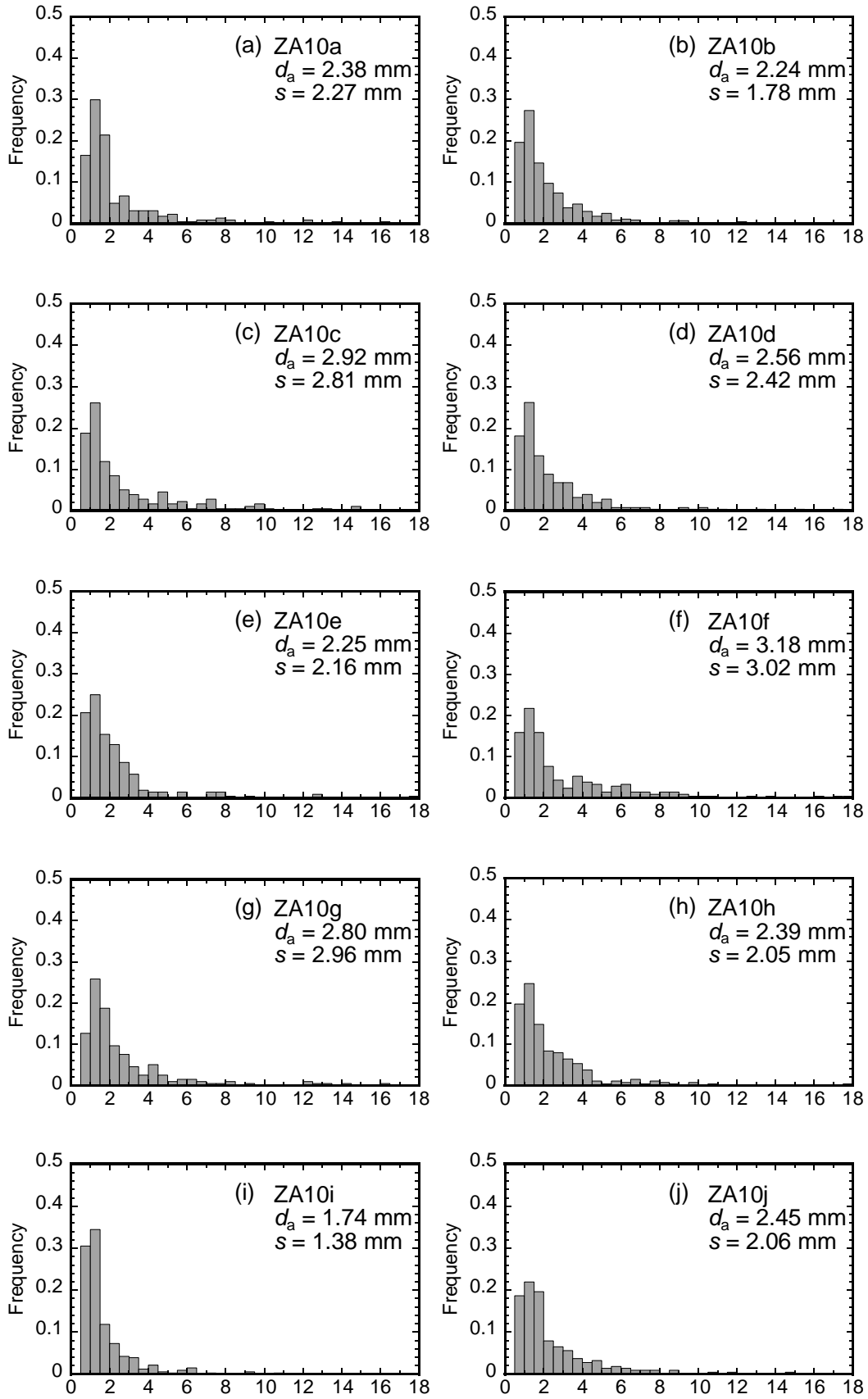


図 3.9  $T_F = 753$ 、 $773$  K における保持時間と気孔率の関係





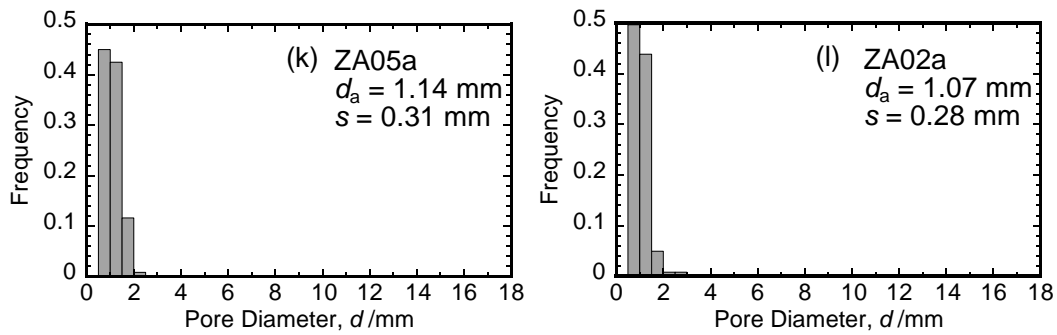


図 3.10 ポーラス Zn-22Al 合金の気孔径分布

(a) ZA10a (b) ZA10b (c) ZA10c (d) ZA10d (e) ZA10e (f) ZA10f (g) ZA10g (h) ZA10h (i) ZA10i (j) ZA10j (k) ZA05a (l) ZA02a

### 3.3.2 圧縮試験結果

$T_F = 873 \text{ K}$ ,  $t_H = 20 \text{ s}$  の条件で作製したポーラス Zn-22Al 合金から切り出した圧縮試験片を図 3.11 に示す。発泡体のスキン部を取り去ることにより気孔が表面に露出し、気孔率が 2～12%向上した。すべての圧縮試験片の平均気孔率は 82%となった。SEM による熱処理前と熱処理後のセル壁の組織写真を図 3.12 に示す。図 3.12(a)の熱処理前、すなわち作製されたままの発泡体から切り出した圧縮試験片の結晶組織はデンドライト(樹状晶)組織が存在し、結晶粒が非常に粗大となっていることがわかる。図 3.12(b)の熱処理後の結晶組織は非常に微細な等軸結晶粒を有していることがわかる。ここで、線分法により求めた平均結晶粒径は  $1.7 \mu\text{m}$  であった。

図 3.13 にひずみ速度を変化させたときの試験片サイズによる応力-ひずみ曲線を示す。試験片サイズによらず、どちらもひずみ速度が増加するにしたがって変形応力が増加していることがわかる。また、高いひずみ速度になるほどプラトー域の応力が波打つような脆性的な圧縮挙動を示すことがわかる。特に  $30 \times 30 \times 45 \text{ mm}^3$  のサイズにおいて、ひずみ速度が  $3.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  では 50%ひずみの付近で著しい応力の低下が生じている。

図 3.14 に試験片サイズによるひずみ速度とプラトー応力の関係を示す。プラトー応力は応力-ひずみ曲線において 20～30%ひずみにおける圧縮応力の平均値として定義されている[7]。プラトー応力は初期最大圧縮応力と同様に、ひずみ速度が増加すると共に大きく向上している。しかしながら、プラトー応力から求めた  $m$  値は、初期最大圧縮応力の  $m$  値よりも低い値を示している。

図 3.15 に試験片サイズによるひずみ速度とエネルギー吸収量の関係を示す。ここで、エ

エネルギー吸収量は図 3.13 の応力-ひずみ曲線から式(1.6)を用いて求めた。エネルギー吸収量もひずみ速度の増加と共に大きく向上している。また、試験片サイズが大きくなるとエネルギー吸収量も全体的に増加している。

図 3.16 に作製方法の異なる発泡体のエネルギー吸収量の比較を示す。比較として溶湯発泡法で作製された ALPORAS の結果も示す。本研究で作製されたポーラス Zn-2Al 合金と粉末法により作製されたポーラス Zn-22Al 合金はほぼ同様のエネルギー吸収能を示している。それに対して ALPORAS はひずみ速度が増加しても吸収できるエネルギーがほとんど増加しないため、ポーラス Zn-22Al 合金のエネルギー吸収能の方が優れているといえる。

粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金の気孔形状は、図 2.24 に示されるようにホットプレス方向と垂直に気孔が伸び、扁平した形状となっており、明らかな異方性が確認されている。それに対して本研究で作製されたポーラス Zn-22Al 合金はほぼ等方的なセル形態を有している。図 3.17 にクロスヘッド速度 1 mm/min で重力方向と平行方向、及び垂直方向に圧縮した試験片の応力-ひずみ曲線を示す。応力-ひずみ曲線を見ても圧縮変形応力に異方性はほとんど見られないことがわかる。圧縮強度やエネルギー吸収量の異方性を詳細に調査するため、これらの発泡体において圧縮方向を変化させて圧縮試験を行い、異方性により圧縮特性がどのように変化するかを評価した。図 3.18 に異なる作製方法によるポーラス Zn-22Al 合金において、圧縮方向による初期最大圧縮応力とエネルギー吸収量の変化を示す。ここで、ひずみ速度は  $7.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で試験を行った。溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金は圧縮方向による異方性は確認されなかったが、粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金は圧縮方向により圧縮特性に大きな変化が見られた。

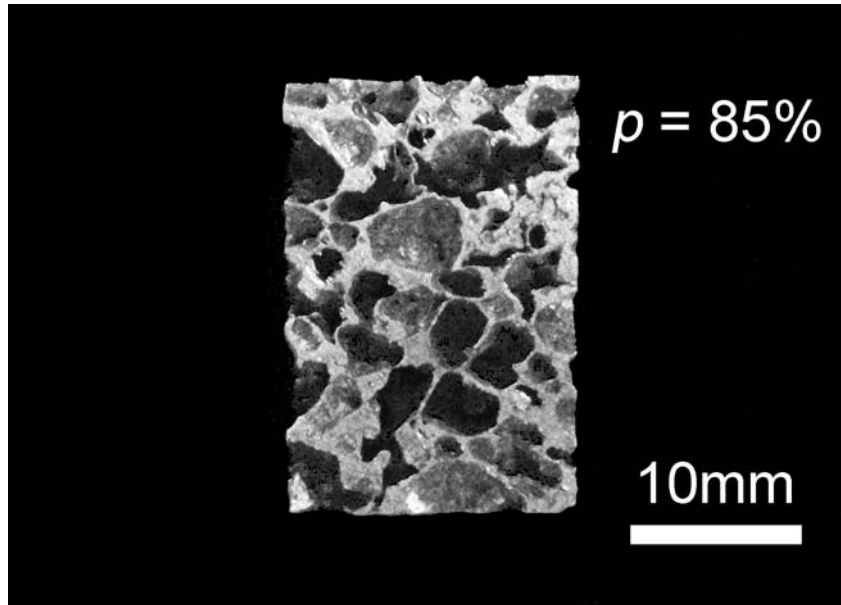


図 3.11  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  圧縮試験片の写真

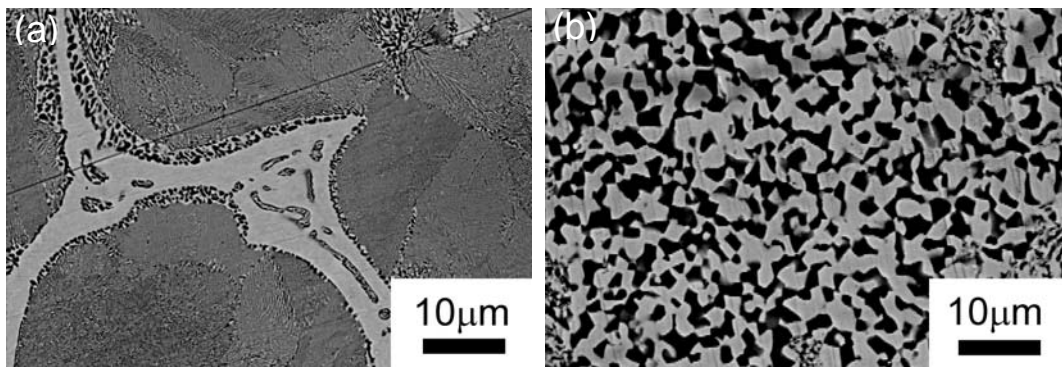


図 3.12 SEM-BEI によるセル壁の組織写真 (a)熱処理前 (b)熱処理後

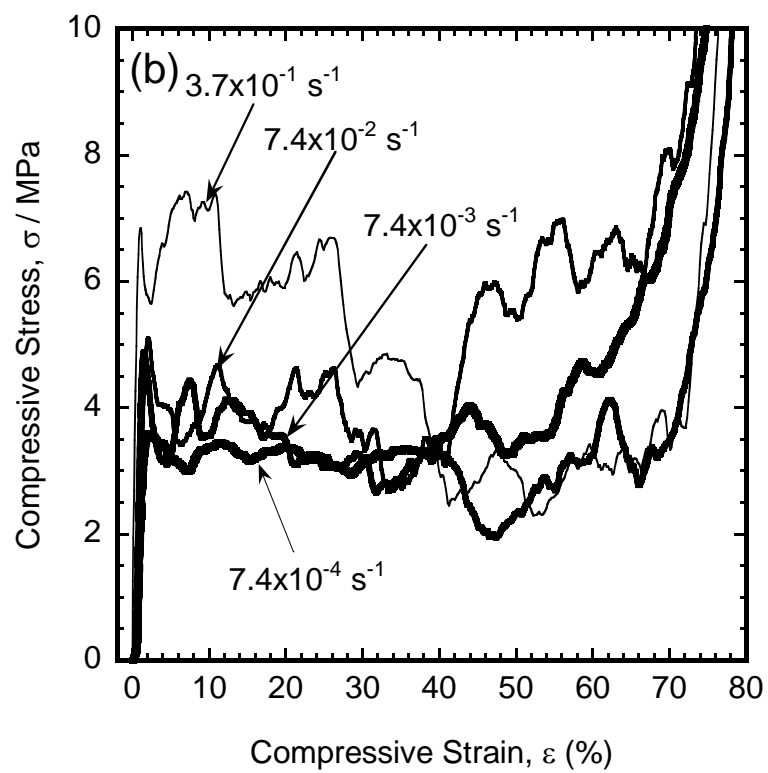
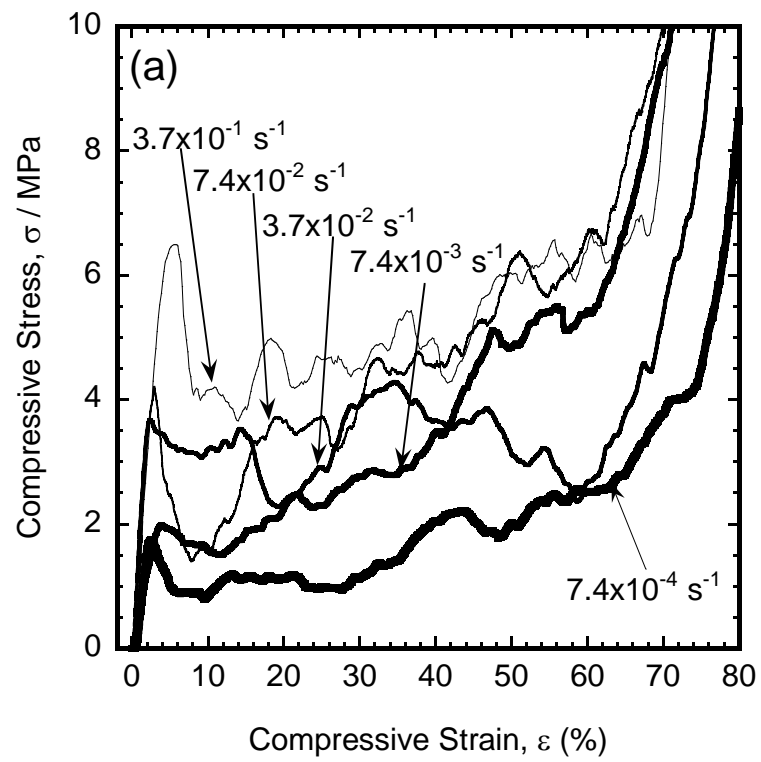


図 3.13 室温圧縮試験における応力-ひずみ曲線

(a)  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  (b)  $30 \times 30 \times 45 \text{ mm}^3$

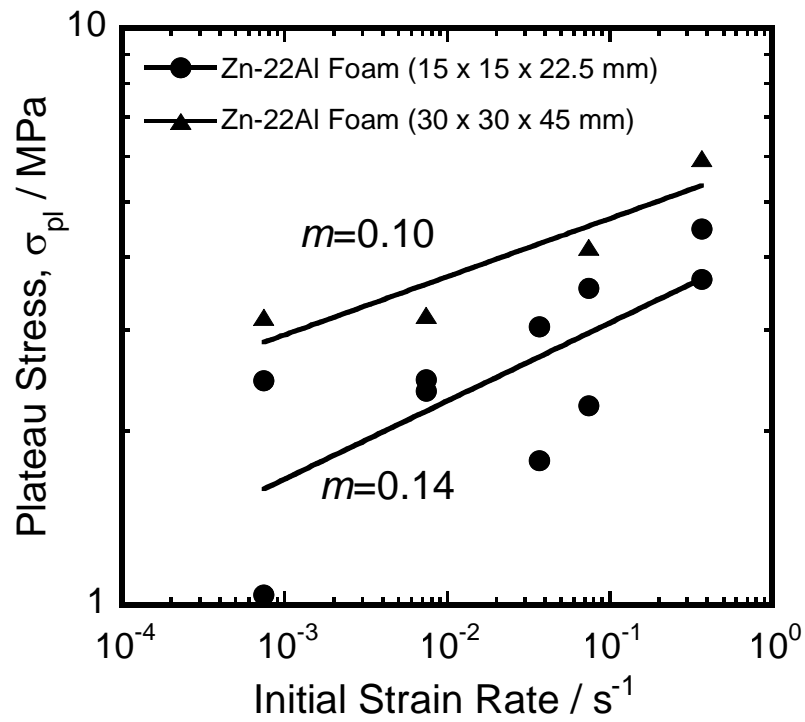


図 3.14 プラトー応力と初期ひずみ速度の関係

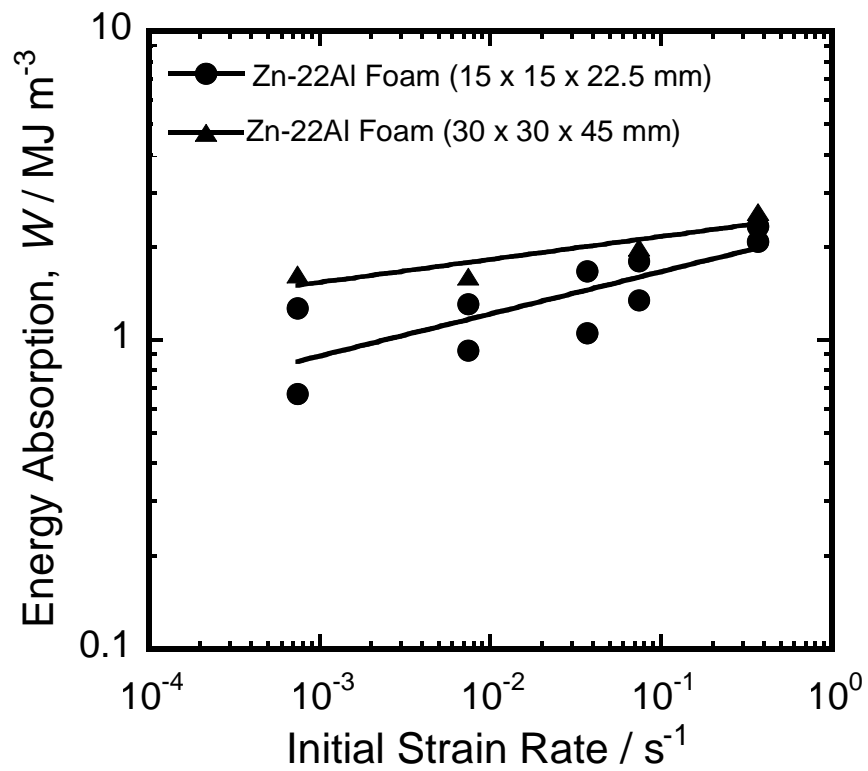


図 3.15 エネルギー吸収量と初期ひずみ速度の関係

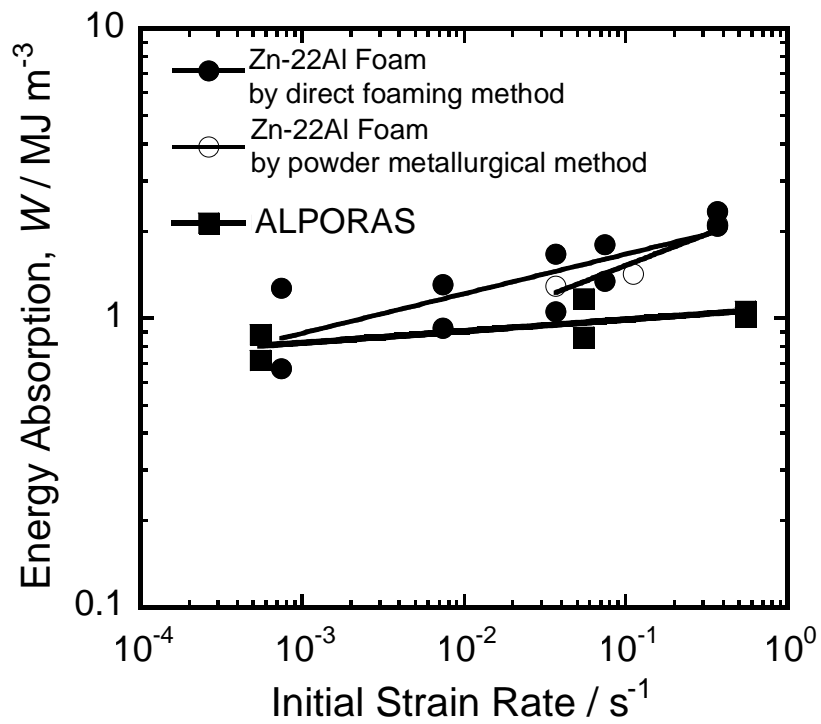


図 3.16 作製方法の違いによるエネルギー吸収量の比較

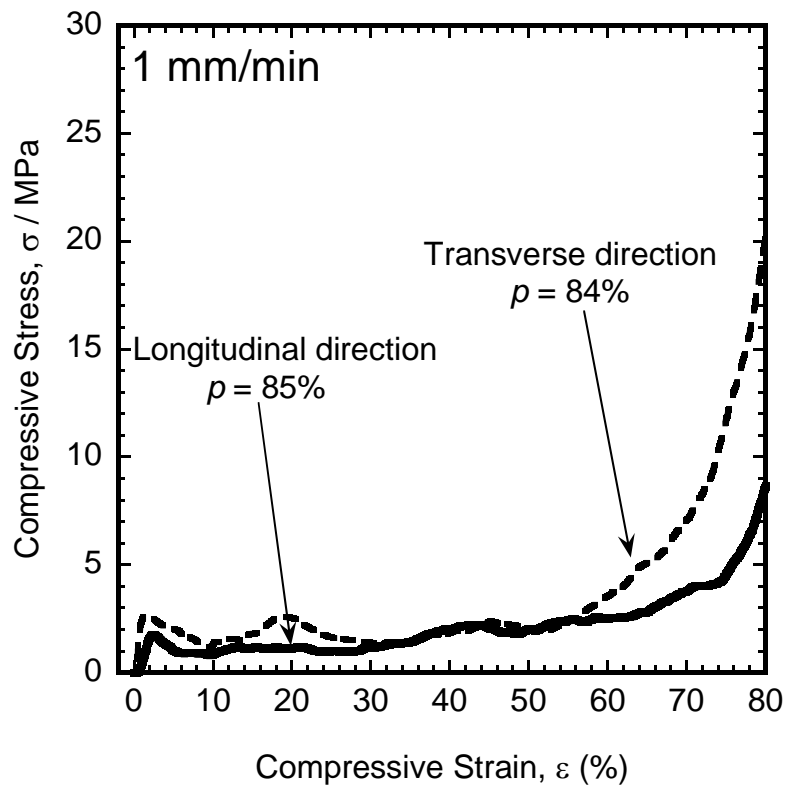


図 3.17 クロスヘッド速度 1 mm/min におけるポーラス Zn-22Al 合金の圧縮応力-ひずみ曲線

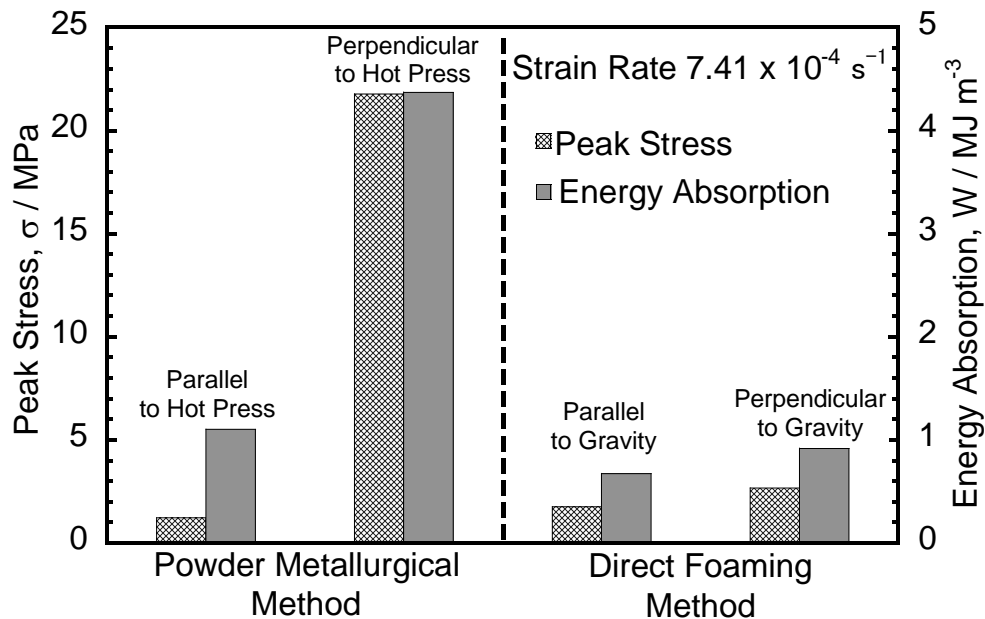


図 3.18 異なる圧縮方向による初期最大圧縮応力とエネルギー吸収量の変化

### 3.4 考察

#### 3.4.1 セル形態に及ぼす発泡条件の影響

水素化チタン粉末と Zn-22Al 合金溶湯との密度差より半径方向の分散の片寄りが懸念されたが、すべての発泡条件において半径方向の気孔分布がほぼ均一であったことから、攪拌機による強攪拌が水素化チタン粉末の分散に非常に有効であることがわかる。

発泡温度による気孔率への影響について考察する。発泡温度によって変化する因子において気孔率に大きく影響を与えるものは、溶湯の粘度、表面張力、発泡剤のガス分解速度、分解圧力の 4 つであると考え。温度が上がると溶湯の粘度は高くなり、表面張力は低くなる。一般的に、溶湯発泡法により安定した発泡体を作製するためには、高い粘度と低い表面張力が必要とされている[8]。その理由は、低い表面張力は気泡膜が崩壊する臨海膜厚さを低下させ、高い粘度は膜を構成する液相の排水(ドレナージ(drainage)、重力による沈降)を遅らせるためである。しかしながら、粘度と表面張力は温度依存性が低いため、純アルミニウムにおいて温度のみでは安定な発泡体を得るための物性を得ることが難しいとされている。純アルミニウムを母材とするポーラスアルミニウムである ALPORAS は、発泡させる前にカルシウム粉末を添加し、その酸化物によって溶湯の増粘を行っている[9]。本研

究では合金特有の半凝固による増粘を採用した。発泡中あるいは発泡後の冷却過程において溶湯を固液共存状態のスラリー状にすることで、気泡膜を構成する液相の排水を抑えることができると考えた。本実験では半凝固状態における溶湯の粘度の指標として、撹拌トルクを用いた。撹拌子の回転トルクから半凝固溶湯の見かけ粘度を求める手法はこれまでの研究でも行われており、見かけ粘度  $\mu$  と撹拌トルク  $T_r$  の関係は式(3.2)となることが知られている[10-12]。

$$\mu = \frac{\alpha T_r \left(1 - \frac{4r^2}{D^2}\right)}{4\pi r^2 L \Omega} \quad (3.2)$$

ここで、 $\alpha$  は撹拌子の端面効果などによる補正係数、 $r$  は撹拌子の半径、 $D$  は坩堝の内径、 $L$  は撹拌子の長さ、 $\Omega$  は撹拌の角速度である。このように、見かけ粘度と撹拌トルクは比例関係にあるため、粘度の指標として撹拌トルクを用いたことは妥当であると考えられる。

異なる溶湯温度における撹拌トルクの変化を図 3.19 に示す。ここで破線は Roscoe によって求められた固体粒子が分散した流体のトルク値を表す理論式である[13]。これは合金の半凝固などの固液共存流体に比較的良く合うとされ、式(3.3)で表される。

$$T_r = N(1 - 1.35f_s)^{-2.5} \quad (3.3)$$

ここで、 $N$  は溶媒液体の撹拌トルク、 $f_s$  は各温度における固相体積分率である。 $N$  は液相温度における撹拌トルクである 0.012 Nm を用いた。 $f_s$  は平衡状態図(図 3.1)から各温度における  $\alpha'$  相と L 相の質量分率、それぞれ  $W_s$  と  $W_l$  を求め、式(3.4)により換算した。

$$f_s = \frac{W_s}{W_s + W_l(\rho_s/\rho_l)} \quad (3.4)$$

ここで、 $\rho_s$  と  $\rho_l$  はそれぞれ各温度における  $\alpha'$  相と L 相の密度である。本研究では簡略化のため、単純に  $\alpha'$  相と L 相の質量分率だけで固相率を算出するとし、 $\rho_s/\rho_l$  を 1 と近似した。Zn-22Al 合金において、753K のとき  $W_s = 0$ 、 $W_l = 1$ 、693 K のとき  $W_s = 1$ 、 $W_l = 0$  となる。溶湯の撹拌トルクは理論式と増加傾向が一致しており、粘度増加の要因の大部分が微細固相によるものであることがわかる。理論式との誤差は溶湯の酸化によるものと考えられる。図 3.19 から、液相線温度である 753 K より上では撹拌トルクは 0.012 Nm とほぼ一定値である。図 3.7(j)に示されるように、 $T_F = 793$  K の条件で作製された ZA10j は底部の緻密な領域が大きく、さらに上下で気孔形状が大きく異なる。これは、増粘されていない溶湯では気泡が容易に上昇してドレナージが起こったためであると考えられる。それに対して、753 K を



下回ると攪拌トルクが大きく増大している。これは微細固相が晶出しそれが増加していくためであり、それによって溶湯の粘度が増加する。液相線以下の発泡温度で作製した発泡体は、底部の緻密な領域が小さい。これは、増粘されたことにより溶湯のドレナージが抑制されたためであると考えられる。しかしながら、発泡温度が低すぎると溶湯の粘度が非常に大きくなり、図 3.7(a)の ZA10a ように気孔率が低く、気孔径が小さくなる。これは粘度が高すぎたことにより発泡の進行が抑制され、さらに攪拌によって発泡剤が十分に分散されず、凝集したまま発泡したためであると考えられる。このように、高気孔率を得るためには適切な粘度が必要であり、半凝固状態による増粘はポーラス Zn-22Al 合金を作製するにあたり有効であることがわかる。図 3.8 において、最も高い気孔率が得られる発泡温度は  $T_F = 753, 773 \text{ K}$  であるが、このとき実際に発泡が進行しているときの温度は図 3.6 の温度プロファイルで示されるように発泡温度より約  $10 \text{ K}$  低いいため、高気孔率が得られる温度は  $743 \sim 763 \text{ K}$  となる。この温度における攪拌トルクは  $0.012 \sim 0.020 \text{ Nm}$  である。

次に、保持時間による気孔率への影響について考察する。保持時間が長くなると水素ガスの分解が進行するが、気泡の合体も進行する。図 3.9 に示されるように、 $T_F = 753, 773 \text{ K}$  のどちらの条件も保持時間を増加させると気孔率が下がった。これは炉内保持の初期段階ですでに気泡の合体が各所で生じており、発泡剤からのガス放出より液表面からのガス放出のほうが多かったためと考えられる。また、 $T_F = 753 \text{ K}$  のほうが溶湯が十分に増粘されていたためガス放出速度が遅くなり、保持時間の増加に伴う気孔率の減少は緩やかとなった。

図 3.20 に本実験で作製したポーラス Zn-22Al 合金の密度と平均気孔径の関係を示す。比較として、同じ溶湯発泡法により作製された従来のポーラスアルミニウム(ALPORAS[14]、ALULIGHT[15])の結果も示す。密度の違いはあるが、密度の増加とともに平均気孔径が減少するという同様の関係が示された。また、どちらも最小の平均気孔径が約  $1 \text{ mm}$  であることから、溶湯発泡法ではこれ以下の平均気孔径の発泡体を作製することは困難であると考えられる。図 3.20 で左下にいくほど良好な発泡体の条件である高気孔率で小さな平均気孔径となるため、ZA10b と ZA10i が高気孔率かつ微細な気孔を有する発泡体であることがわかる。しかしながら、ZA10i は扁平な気孔が各所で観察されることから、等方的であるとはいえない。本実験でセル形態が等方的で最も良好な発泡体は  $T_F = 753 \text{ K}$ 、 $t_H = 20 \text{ s}$  の条件で作製された ZA10b である。

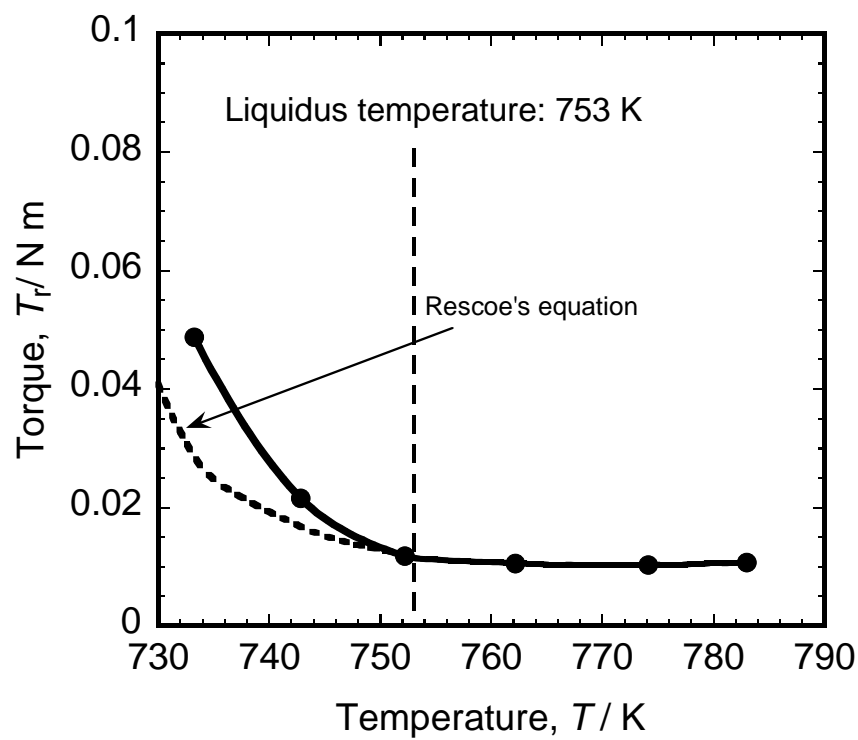


図 3.19 溶融した Zn-22Al 合金の温度と攪拌トルクの関係

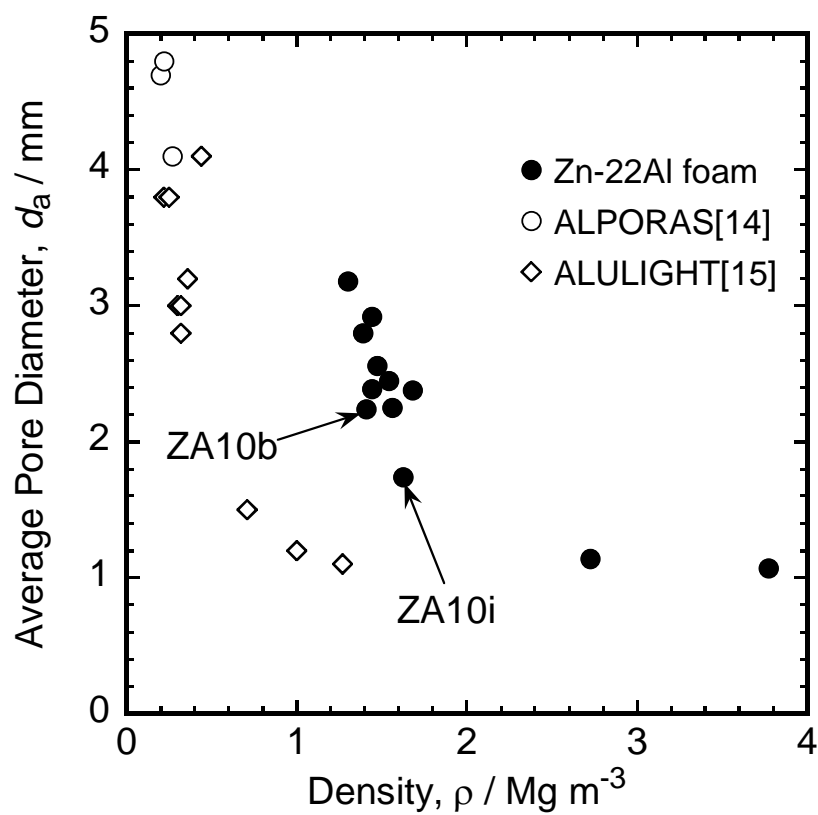


図 3.20 ポーラス Zn-22Al 合金と標準的なポーラスアルミニウムの平均気孔径と密度の関係

### 3.4.2 圧縮特性とサイズ効果の影響

本研究はポーラス Zn-22Al 合金の室温における圧縮特性を明らかにするため、ひずみ速度を変化させて室温圧縮試験を行った。その結果、プラトー応力から求めた  $m$  値は 0.14 であり、図 2.28 に示される緻密材の  $m$  値である 0.11 とほぼ同様の値を示した。また、その高い  $m$  値により初期最大圧縮応力及びエネルギー吸収量がひずみ速度の増加と共に大きく向上した。これはセル壁が超塑性特有の微細な等軸結晶粒を有しており、変形時に粒界すべりが生じることで変形速度が増加すると共に強度が向上したためである。

溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金はセル形態が等方的であるのに対し、粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金はホットプレス方向と垂直に気孔が伸び、扁平した形状となっており、明らかな異方性が確認されている。ホットプレス方向と平行に圧縮した場合、等方的なセル形態を有するポーラス Zn-22Al 合金よりも低い初期最大圧縮応力を示した。それに対してホットプレス方向と垂直に圧縮した場合、初期最大圧縮応力やエネルギー吸収量は大きく増加した。比強度に換算すると圧縮方向によって 10 倍以上増加したことになる。これはホットプレス方向と垂直に圧縮することによりセル壁の座屈が支配的となるためだと考えられる。比強度が圧縮方向によって 10 倍以上増加しているのに対して、エネルギー吸収量は 3 倍程度しか増加していない。これは、セル壁の座屈が変形において支配的であるため脆性的な圧縮挙動となり、その結果プラトー応力が大きく下がりエネルギー吸収量が低下したと考えられる。脆性的な圧縮挙動が生じるとプラトー応力が低下して効率的にエネルギーが吸収されないため、ポーラス金属のエネルギー吸収量を考慮する場合脆性的な変形挙動は好ましくない。したがって、異方性を有するため圧縮方向によって強度が変化し、脆性的な変形挙動を示す粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金より、等方的なセル形態を有しており、圧縮方向によって強度の変化が少ない溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金の方が優れたエネルギー吸収材料であることがいえる。

圧縮試験片サイズを  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  から  $30 \times 30 \times 45 \text{ mm}^3$  へと大きくしたとき、大きい試験片サイズは小さいものと比較して初期最大圧縮応力やプラトー応力やエネルギー吸収量が増加した。これは、試験片サイズが大きくなると試験片サイズに対して気孔径の割合が小さくなり、それにより全体的に均一に変形するというサイズ効果によるものと考えられる。それに加えて、本研究ではひずみ速度を統一するためにクロスヘッド速度を 2 倍にして試験を行った。ポーラス金属の変形挙動は一般的に、セル壁の座屈や比較的大きいセルの存在による応力集中などにより変形が進行するため、圧縮変形が進行すると圧縮方向

と平行に変形バンドが形成され、局部的に気孔が緻密化する。そしてさらにある程度圧縮変形が進行すると、新たな変形バンドが形成され、この繰り返しの繰り返しによりポーラス金属の変形が進行していく。試験片の高さが 2 倍違う場合、ひずみ速度が同じでも局部的にかかるひずみ速度は大きい試験片で 2 倍となるため、 $m$  値が高いポーラス Zn-22Al 合金でその影響が顕著になるという速度効果も現れ、その結果初期最大圧縮応力、プラトー応力、エネルギー吸収量が増加したと考えられる。

速度効果について、圧縮試験の様子から考察する。試験片サイズ  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$ 、クロスヘッド速度  $10 \text{ mm/min}$  の条件で圧縮試験を行った際に撮影した動画を、10 s 間隔の静止画でまとめた画像を図 3.21 に示す。また、試験片サイズ  $30 \times 30 \times 45 \text{ mm}^3$ 、クロスヘッド速度  $20 \text{ mm/min}$  の条件で圧縮試験を行った際に撮影した動画を、10 s 間隔の静止画でまとめた画像を図 3.22 に示す。図 3.21 と図 3.22 の圧縮試験は、試験片サイズとクロスヘッド速度が異なるが、初期ひずみ速度は同じである。図 3.21 の圧縮試験片は圧縮中に次々と変形バンドを形成して緻密化しているのに対し、図 3.22 の圧縮試験片は変形バンドに局部的に圧縮速度がかかり、脆性的に近い圧縮挙動を示している。ポーラス Zn-22Al 合金の圧縮挙動はさらに速いクロスヘッド速度でも同様に示した。大きい試験片サイズのポーラス Zn-22Al 合金は小さいものと比較してプラトー応力から求めた  $m$  値も低い。これは局部的に大きなひずみ速度がかかり、粒界すべりが十分に生じなかったためであると考えられる。

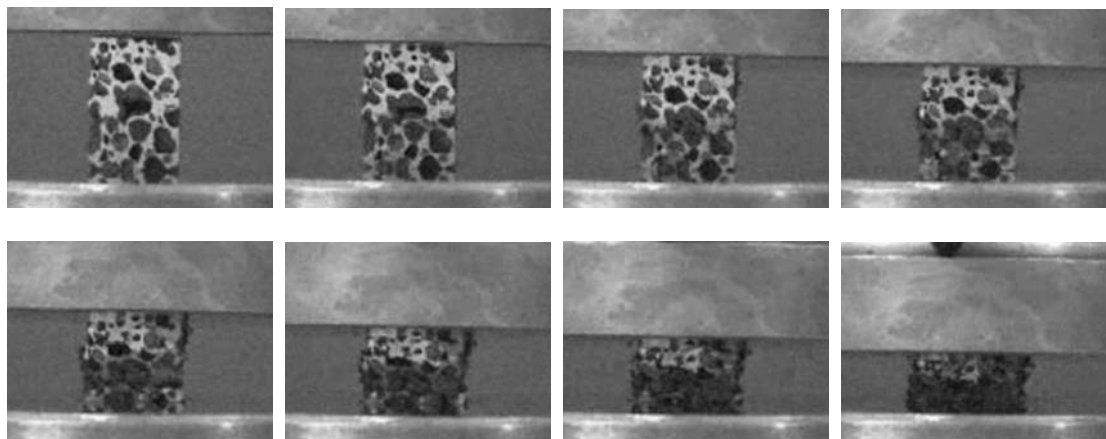


図 3.21 試験片サイズ  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$ 、クロスヘッド速度  $10 \text{ mm/min}$  (初期ひずみ速度  $7.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) の圧縮試験の様子

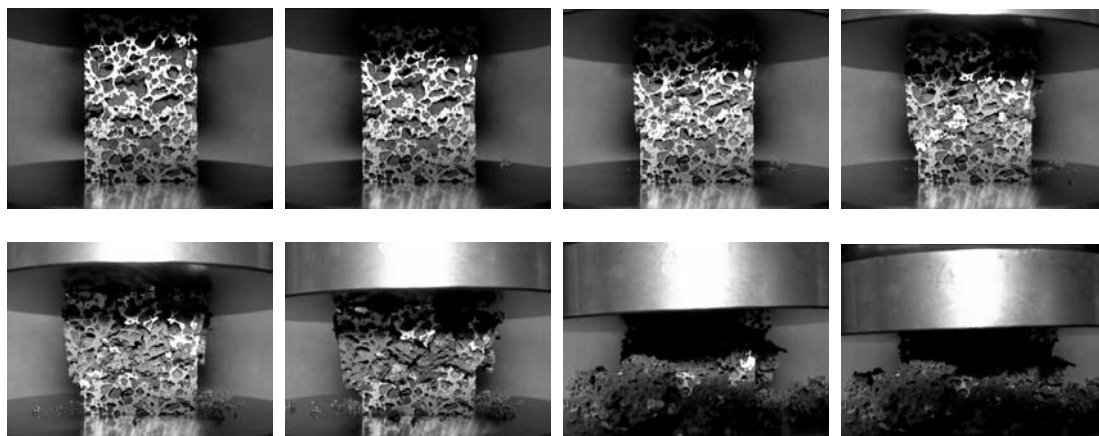


図 3.22 試験片サイズ  $30 \times 30 \times 45 \text{ mm}^3$ 、クロスヘッド速度  $20 \text{ mm/min}$ (初期ひずみ速度  $7.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )の圧縮試験の様子

### 3.5 結言

溶湯発泡法の重要な発泡条件である発泡温度、保持時間、発泡剤添加量を変化させ、ポーラス Zn-22Al 合金を作製し、セル形態に及ぼす発泡条件の影響を調査した。また、室温圧縮試験を行うことでポーラス Zn-22Al 合金の機械的特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- (1)  $773 \sim 793 \text{ K}$  にかけて発泡温度が低くなるとともに気孔率は増加した。これは固相率が增加することで溶湯が増粘され、ドレナージが抑制されたためである。しかしながら、 $738 \sim 753 \text{ K}$  にかけて発泡温度が低くなると溶湯の粘度が非常に大きくなり、発泡が抑制されるため気孔率が減少した。
- (2) 保持時間の増加とともに気孔率は減少した。これは発泡剤からのガス放出より、溶湯表面からのガス放出が多かったためである。ただし、溶湯の粘度が高いほど放出速度は遅くなった。
- (3) 発泡剤添加量が減少すると、気孔率が減少するが平均気孔径が小さくなり、さらに非常に均一なセル形態が得られた。
- (4) 気孔率が高く、気孔径が小さく、気孔径が均一となるような良好な発泡体を作製できる条件は、発泡温度  $753 \text{ K}$ 、保持時間  $20 \text{ s}$ 、発泡剤添加量  $1 \text{ mass\%}$  であることが明らかになり、そのときの気孔率は  $73\%$  となった。
- (5) 室温圧縮におけるプラトー応力より算出した  $m$  値は  $m = 0.14$  で、緻密材と同様の値を

示した。

(6) 粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金と異なり、圧縮方向による異方性はほとんど現れなかった。

(7)  $3.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  という高いひずみ速度において、ポーラスアルミニウムと比較して 2.4 倍のエネルギー吸収量を示した。これはポーラスアルミニウムより高い  $m$  値を有するためである。

### 第3章参考文献

- [1]K. Kitazono and Y. Takiguchi: "Strain rate sensitivity and energy absorption of Zn-22Al foams", *Scripta Materialia* 55 (2006) 501-504.
- [2]K. Sekido, T. Seo and K. Kitazono: "Anisotropic Compressive Behavior of Zn-22Al Superplastic Alloy Foams Manufactured Powder Metallurgy Process", *Journal of the Japan Institute of Metals* 75 (2011) 297-301. (In Japanese.)
- [3]T. B. Massalski: "Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed.", (ASM International, USA, 1990).
- [4]A. R. Kennedy and V. H. Lopez: "The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH<sub>2</sub> foaming-agent powder", *Materials Science and Engineering A* 357 (2003) 258-263.
- [5]K. Kadoi, N. Babesan and H. Nakae: "Heat Treatment of TiH<sub>2</sub> Powder to Control Decomposition Phenomenon for Aluminum Foam Fabrication by Melt Route", *Materials Transactions* 50 (2009) 727-733.
- [6]M. Kato, E. Kawai, K. Mutsuzaki, M. Miyagawa: "Effects of Microstructure Changes by Aging on the Mechanical Behaviour of Eutectoid Zn-22% Al Alloy at Room Temperature", *Journal of the Japan Institute of Metals* 38 (1974) 539-545. (In Japanese.)
- [7]JIS H 7009 ポーラス金属用語
- [8]D. L. Weaire and S. Hutzler: "The Physics of Foams", (Oxford Univ. Press, 2001).
- [9]H. Ueno and S. Akiyama: "Effects of calcium addition on the foamability of molten aluminum", *Journal of Japan Institute of Light Metals* 37 (1987) 42-47. (In Japanese.)
- [10]A. Shibuya, K. Arihara and Y. Nakamura: "Measurement of apparent viscosity of ferrous and non-ferrous alloys in liquid/solid coexisting state - Fe-C, Sn-Pb, Al-Cu and Fe-Cr-Ni-C alloys", *Tetsu-to-Hagane* 66 (1980) 1550-1556.
- [11]N. Mori, K. Ogi and K. Matsuda: "On the apparent viscosity and structure of partially solidified Al-Cu alloys under stirring", *Journal of the Japan Institute of Metals* 48 (1984) 936-944. (In Japanese.)
- [12]M. Hirai, K. Takemayashi and Y. Yoshikawa: "Effect of chemical composition on apparent viscosity of semi-solid metals", *Tetsu-to-Hagane* 78 (1992) 1538-1545.
- [13]R. Roscoe: "The viscosity of suspensions of rigid spheres", *British Journal of Applied Physics* 3 (1952) 267-269.

- [14]T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: "ALPORAS Aluminum Foam - Production Process, Properties, and Applications", *Advanced Engineering Materials* 2 (2000) 179-143.
- [15]C. Korner and R. F. Singer: "Processing of Metal Foams-Challenges and Opportunities", *Advanced Engineering Materials* 2 (2000) 159-165.



## 第 4 章 アルミナ粒子添加ポーラス Zn-22Al 合金の作製

### 4.1 緒言

第 2 章と第 3 章において、ポーラス Zn-22Al 合金はその合金粉末と発泡剤である水素化チタン粉末を混合、熱間プレスしたものを加熱し発泡させる粉末法及び、熔融した合金に水素化チタン粉末を投入、攪拌により分散させ発泡させる溶湯発泡法により作製した。本研究においては、安価に大量生産が可能な溶湯発泡法を用いてポーラス Zn-22Al 合金の作製を行う。しかし、安定化粒子の添加は行われていないため、発泡中に気泡同士が合体し粗大化するという問題がある。そこで、安定化粒子を添加することにより発泡の安定化を図ることが必要であると考えられる。

溶湯中に気泡が次々と発生し、気泡間に液相の膜が形成されると重力に伴う液相の排水が起こる。液相の排水(ドレナージ(drainage)、重力による沈降)は、重力によって気泡膜間の溶湯が下部に流れ出る現象であり、最終的に気泡膜は崩壊し気泡の合体が起こる。Zn-22Al 合金は密度が  $5.24 \text{ Mg/m}^3$  と重いため、アルミニウムと比較してドレナージの影響が大きいと考えられる。粒子を添加しない場合、溶湯の粘度が低いため重力によって気泡膜から溶湯が排水されやすくなる。一方、安定化粒子を添加した場合、気泡膜に粒子が存在することで溶湯の見かけの粘度が向上する。その結果、溶湯が排水されにくくなり、ドレナージを抑制することができる。それに加えて、安定化粒子を添加することで溶湯の表面張力も低下し、表面張力のゆれによって生じる気泡膜の不安定化を防ぐため、気泡が合体する限界膜厚さが減少する[1]。気泡安定化には溶湯の増粘と表面張力の低下が必要であり、安定化粒子の添加はこれらを満たすことができると考えられる。

一般的に安定化粒子はカルシウム、または炭化ケイ素(SiC)やアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )などのセラミックス粒子が用いられる[2-5]。カルシウムは酸化物を生成することで溶湯内に固相を発生させ、セラミックス粒子は溶湯と反応しないためそれ自身が微細固相となり増粘作用をもたらす。

本章では、ポーラス Zn-22Al 合金を粒子無添加及びアルミナ粒子添加で作製し、セル形態

の比較を行った。また、ポーラス Zn-22Al 合金に関する文献[6-8]において、安定化粒子は添加しているものの、作製条件に関して詳細な報告がされていない。そこで、用いるアルミナの粒径、添加量を変化させることで、より詳細な調査を行った。さらに、発泡体の作製におけるもっとも重要なパラメータの 1 つである粘度の指標である攪拌トルクを計測し、最適作製条件を決定した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 発泡試験

素材となる Zn-22Al 超塑性合金は神戸製鋼所より提供された、 $\phi 36 \text{ mm} \times 1500 \text{ mm}$  のロッド形状の合金インゴットを用いた。発泡剤は水素化チタン粉末(高純度化学研究所製、純度 99%以上、粒径  $45 \mu\text{m}$  以下)を使用した。

溶湯発泡法を用いてポーラス金属を作製するにあたり、安定化粒子を添加して粘度を増加させる必要がある。増粘剤には、カルシウムの他に炭化ケイ素やアルミナ粒子が広く用いられ、機械的特性へも影響をもたらす[8]。カルシウムは酸素と反応して溶湯内部に酸化物を生成することにより粘度が増加し、セラミックス粒子は分散により粘度を増加させる。添加する粒子の粒径によっても粘度は変化し、セル形態へ影響を及ぼす。本研究では母材の自然生成物でもあり、扱いも容易なアルミナ粉末を増粘剤として用いた。異なる粒径のアルミナ(高純度化学研究所製、粒径  $30 \mu\text{m}$  以下、粒径約  $1 \mu\text{m}$ 、純度 99.9%以上)を用い、粒径によるセル形態への影響を調査した。図 4.1(a)、(b)に走査型電子顕微鏡(SEM、日本電子製、JSM-6510A)の二次電子像(SEI)で撮影したそれぞれ粒径  $30 \mu\text{m}$  以下、約  $1 \mu\text{m}$  のアルミナ粉末の写真を示す。

本研究では溶湯発泡法を用いて発泡試験を行った。試料を加熱するための電気炉は、電気坩堝炉(アドバンテック東洋製、FUC150FB)を用いた。発泡試験の模式図を図 4.3 に示す。Zn-22Al 合金バルクはバンドソー(新ダイワ工業製、RB120FV)を用いて約 290 g に切り出され、黒鉛坩堝(日本ルツボ製、JIS 規格 1 種 4 番: 高さ 130 mm、口径 105 mm、底径 70 mm、口厚 10 mm、容量 0.53)に入れた。坩堝中の試料は電気坩堝炉に入れて 783~803 K となるまで加熱、熔融された。次に炉温を 758 K に設定し、上扉を開けて熔融した Zn-22Al 合金に攪拌機(HEIDON 製、スリーワンモータ BL1200)を挿入し、2 つの耐火耐熱レンガ(加賀耐火煉瓦製、並型  $230 \times 114 \times 65 \text{ mm}^3$  最高使用温度 1473~1773 K)で蓋をしてから、熱電対(CHINO

製、熱電対検出器 DZ1000、温度分解能 1 K)で溶湯温度の計測を行った。溶湯温度がアルミナ添加温度  $T_A = 768 \sim 763 \text{ K}$  まで下がってから、攪拌機により 600 rpm で攪拌しながらアルミナ粉末を 0~4 vol.% 添加し、600 s 攪拌することによって溶湯内に均一に分散させた。ここで攪拌翼(HEIDON 製、スリーワンモータ用プロペラ R)は  $\phi 50 \text{ mm}$  の大きさの 4 枚羽根のプロペラ型のものを用いた。その後発泡温度 753 K において 900 rpm で攪拌させながら、発泡剤として水素化チタン( $\text{TiH}_2$ )を 1 mass% 添加し、20 s 攪拌を行い溶湯内に水素化チタン粉末を均一に分散させた。その後攪拌機を素早く取り出し、上扉を閉めて溶湯を炉内に保持時間  $t_H = 20 \sim 300 \text{ s}$  で保持し発泡させた後、黒鉛坩堝ごと発泡体を取り出して送風機(オーム電機製、OFD-20)により強制空冷を行い、凝固させた。

発泡条件については、主に第 3 章の条件をベースとして決定した。アルミナ添加温度  $T_A$  に関しては、アルミナ添加後の温度低下を計測し、その後の攪拌で 753 K を下回らないように決定した。Zn-22Al 合金は 753 K で凝固が開始するため、粒子添加による粘度への影響を調査するためには 753 K 以上の温度で発泡を行う必要があるためである。アルミナの添加については、まず粒径  $30 \mu\text{m}$  のアルミナ粉末を用いて添加量 2、4 vol.%、保持時間  $t_H = 20$ 、120、300 s と条件を変化させて実験を行い、粒子添加量、保持時間によるセル形態への影響を調査した。その後、この結果より得られた最適発泡条件を用いて粒径  $1 \mu\text{m}$  のアルミナによる実験を行い、粒径による影響を調査した。

得られたポーラス Zn-22Al 合金は電子比重計(アルファミラージュ製、EW-300SG 分解能  $0.01 \text{ Mg/m}^3$ )を用いて密度を測定した。この装置の測定法は式(2.1)によって表すことができ、これによって測定物の密度  $\rho$  を求めている。密度測定後は式(2.3)より気孔率  $p$  を算出した。

アルミナ粒子添加によるセル形態への影響を調査した後、さらに詳細に発泡条件による粘度への影響を調査するため、溶湯のトルク計測を行った。使用したトルクメータはデジタルトルクメータ(小野測器製、SS-005)であり、演算表示機(小野測器製、TS-2700)に接続して用いた。図 4.3 にトルクメータ接続後の攪拌機の写真を示す。トルクメータは攪拌モータと攪拌棒の間にアルミ製の治具を取り付け、攪拌中の振動を防ぐためにベアリング(NACHI 製、UP 08)を用いた。トルクの計測は、アルミナ添加量 0、2、4 vol.%、攪拌時間 0~1200 s、溶湯温度 753 K 以上の条件で行われた。また、アルミナはすべて粒径  $1 \mu\text{m}$  のものを用いた。

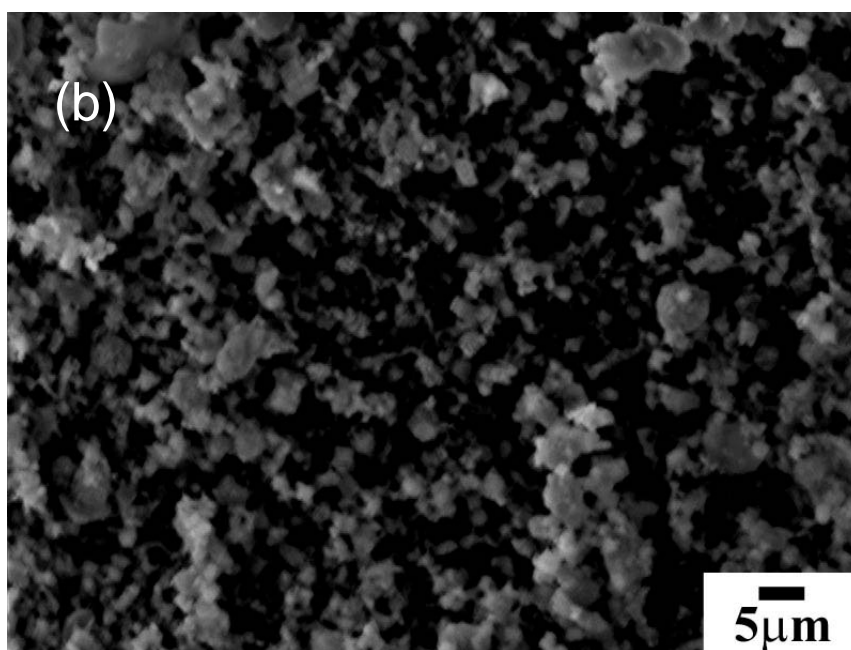
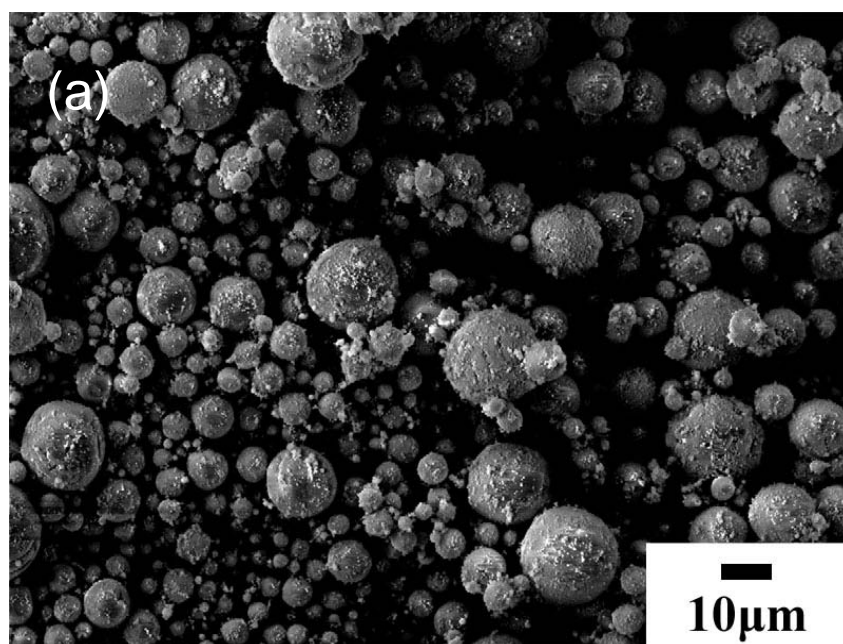


図 4.1 アルミナ粉末の SEM-SEI 写真 (a)粒径 30  $\mu\text{m}$  以下 (b)粒径約 1  $\mu\text{m}$

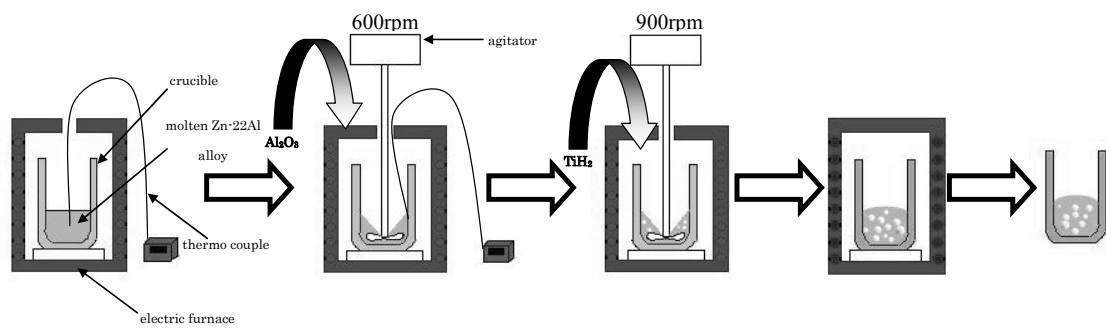


図 4.2 発泡試験の模式図



図 4.3 トルクメータ接続後の攪拌機の写真

#### 4.2.2 セル形態の解析

半分に切断し表面を軽く研磨した発泡体に、画像解析ソフト Image J(ver.1.46)を用いて気孔面積を計測し、平均気孔径を算出した。Image Jによる気孔面積の計測は、画像のレベルにより二値化を行って気孔部を抽出し、気孔部のピクセル数から面積へと換算を行うものである。研磨処理しただけの発泡体断面では、気孔内部にもある程度金属光沢があり、二値化により明確に気孔部を認識することは難しい。そこで、気孔部とセル壁部との境界を明確にするために、気孔内部を黒色粉末スプレーにより塗りつぶす処理を施した。まず、黒色粉末スプレーを発泡体断面全体に吹き付けた。乾燥させた後、#800 の SiC 耐水研磨紙を取り付けた卓上研磨装置を用いて水を流しながら研磨を行った。これにより、気孔部とセル壁部の境界を明確にすることができる。

撮影した発泡体断面写真を Image Jに取り込み、二値化処理を行い、解析範囲と計測する最小面積を設定し、解析により各気孔の面積が算出される。ここで、気孔径が 1 mm 以下のミクロポアを除外するため、面積が  $0.78 \text{ mm}^2$  以下の計測値は除外するように設定した。それぞれの気孔面積より、気孔を真円としたときに相当する直径を求め、この相当円直径  $d_i$  の平均を平均気孔径  $d_a$  とした。式(4.1)にその計算式を示す。

$$d_i = \frac{8}{\pi} \sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad (4.1a)$$

$$d_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (4.1b)$$

ここで  $n$  は解析された気孔数、 $A_i$  は画像解析で得られた気孔部分の面積である。式(3.1)と異なり、相当円直径を求める際に気孔の切断面が中心を通らないために補正係数として  $4/\pi$  を乗じている。

#### 4.2.3 室温圧縮試験

圧縮試験を行う際の圧縮試験片は、すべて発泡条件  $T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 120 \text{ s}$ 、1 mass%TiH<sub>2</sub>、アルミナ粒径 1  $\mu\text{m}$ 、添加量 2 vol.%、900 rpm、600s 攪拌のものをを用いた。この条件で作製されたポーラス Zn-22Al 合金は、ファインカッター(平和テクニカ製、ファインカット HS-25 型)を用いて重力と平行方向及び垂直方向を圧縮方向とした  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  の直方体サイズに切り出し、それを圧縮試験片とした。切断砥石はダイヤモンド砥石である Naston Gold を用いた。圧縮試験片の密度は圧縮試験片を十分に乾燥させた後寸法と質量を測定し、

体積を質量で除することによってかさ密度を求めた。求めたかさ密度から、式(2.3)を用いて気孔率を算出した。

微細で均一な結晶組織を得るために、直方体に切り出した試験片を 633 K に加熱されたマッフル炉(アズワン製、MMF-2)の中に圧縮試験片を 15 h 保持し、共析相の超微細結晶粒を得るために、氷水に入れて急冷を行った。次に、533 K 加熱された電気炉の中で 8 h 人工時効処理をしたものを圧縮試験片とした。

ポーラス Zn-22Al 合金のアルミナ粒子添加による機械的特性の変化を明らかにするために、ひずみ速度を変化させた圧縮試験を室温で行った。すべての圧縮試験は最大許容荷重 50 kN の万能試験機(島津製作所製、AUTOGRAPH AG-50kN)を用いて行った。圧縮試験において測定された荷重及び変位は、静的材料試験用データ処理ソフト(島津製作所製、TRAPEZIUM 2 ver. 2.33)によりデータを取得した。試験速度は初期ひずみ速度  $7.4 \times 10^{-4} \sim 3.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  の範囲で行った。

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 発泡試験結果

表 4.1 に作製したすべての発泡体の作製条件、気孔率、平均気孔径を示す。また、本論文において発泡体の名称は F(粒径)-(添加量)-(保持時間)とする。例えば、F30-2-20 は、粒径 30  $\mu\text{m}$  のアルミナを 2 vol.% 添加し、20 s 発泡を行った発泡体のことである。また、アルミナ無添加の発泡体は F0-(保持時間)とする。

図 4.4(a)、(b)に F30-4-120 及び F1-2-120 のセル壁の光学顕微鏡写真を示す。1  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子はわずかに凝集して 3~5  $\mu\text{m}$  ほどの塊となっているが、セル壁中に均一に分散していることが確認できる。一方、F30-4-120 のセル壁中にアルミナ粒子はほとんど確認できなかった。研磨した際の研磨傷よりも粒子が非常に大きいことから、粒径が 30  $\mu\text{m}$  と大きい場合、切断及び研磨の際にセル壁からはがれてしまったことが原因と考えられる。

図 4.5、4.6、4.7 にそれぞれ F0-20、F0-120、F0-300 の発泡体の断面写真を示す。保持時間が 20 s と短い場合、発泡が十分に行われていないため気孔率が 51%と低い、同時に気泡の合体も防ぐため十分に小さい気孔を有していることがわかる。保持時間が 120 s の場合、気孔率が大幅に上昇しているが、同時に粗大な気孔が存在している。気孔率の上昇は保持時間の増加により水素化チタンが十分にガスを放出したためである。一方、発泡中にドレ

ナージ及び気泡の移動が生じ、合体した気泡が凝固後に粗大な気孔となっている。保持時間が 300 s の場合、気孔率が低下し粗大な気孔は存在するが、平均気孔径も小さくなっている。保持時間が増加すれば発泡が促進され、気孔率は上昇すると考えられるが、300 s の保持時間では気孔率が低下した。また、F0-300 の発泡体断面には F0-20、F0-120 では確認できない細長い気孔が存在していることがわかる。この細長い気孔は、発泡中の合体により粗大化した気泡が溶湯の重さに耐えきれず扁平に潰れたものである。つまり、保持時間の増加により発泡の促進が行われると同時に、気泡の合体によって粗大化した気泡が潰れた結果、気孔率の低下と平均気孔径の低下が生じたと考えられる。

以上より、保持時間が短いほど微細な気孔が得られるが、発泡が十分に行われなため高気孔率が得られない。しかしながら、保持時間が長いほど、発泡は促進されるが気泡の合体によって気泡は粗大化し、やがて気泡が潰れて不均一な気孔形態となる。保持時間によって高い気孔率を得ることは、微細なセル形態を得ることと相反する関係にあることがわかった。

図 4.8、4.9、4.10 にそれぞれ F30-2-20、F30-2-120、F30-2-300 の断面写真を示す。これらの発泡体についてアルミナ無添加の発泡体と比較する。保持時間 20 s において、気孔率が上昇し、さらに平均気孔径も小さくなった。気孔率の上昇については、粘度の増加によって発泡剤添加時のガス抜けを抑止したためと考えられる。平均気孔径の微細化もまた、粘度の増加によって気泡の成長を抑止したためと考えられる。次に保持時間 120 s においては、気孔率の変化は見られないが、セル形態に大きな変化が見られる。F0-120 に見られたような粗大な気孔は見られず、比較的均一な気孔分布を有していることがわかる。平均気孔径も 3.2 mm であり、F0-120 と比較しても小さい。特に注目すべき点は、F30-2-20 からの上昇が 0.6 mm と無添加のものに比べて半分となっていることである。これは前述したように、アルミナ粒子の分散による粘度の増加によるものである。つまり、粘度の増加によって保持時間 120 s の発泡中に生じた気泡の合体を防いだためである。保持時間 300 s においては、気孔率が上昇しているが平均気孔径は大きくなっている。無添加の発泡体では粗大化した気泡が潰れ、気孔率が低下、平均気孔径が小さくなっていたのに対して、気泡が粗大化したものの潰れず、そのまま凝固したために得られた結果である。これらをまとめると、アルミナ粒子の添加は高い気孔率を維持したまま平均気孔径を微細化することに非常に効果的であり、高気孔率と微細な気孔径との相反関係を緩和できることがわかった。

図 4.11、4.12、4.13 にそれぞれ F30-4-20、F30-4-120、F30-4-300 の発泡体の断面写真を示



す。ここでは、2 vol.%添加した発泡体と比較する。アルミナ添加量が増加すると溶湯の粘度も増加する。そのため、気泡の合体の抑制による気孔の微細化がより期待できる。保持時間 20 s では気孔率、平均気孔径共にほとんど変化が見られない。短い保持時間では気泡の合体などもほとんど生じないため、顕著な変化が見られないためである。保持時間 120 s では、気孔率はやや低いものの、平均気孔径は同等である。ここで、保持時間が 120 s であるにもかかわらず気孔率が 62%と低い値を示したのは、溶湯の粘度が高かったためであると考えられる。高い粘度によって発泡により生じた気泡の成長が抑制され、結果として微細ではあるが気孔率が低下したと考えられる。保持時間が 300 s では高い気孔率、小さい平均気孔径を有する発泡体を得られた。2 vol.%添加した発泡体では保持時間が 300 s で気泡の合体が生じて粗大な気孔が存在している一方、4 vol.%の発泡体では粗大な気孔も見られず、微細かつ均一なセル形態を有している。これは、4 vol.%のアルミナ添加によってより粘度が高くなり、気泡の合体を抑制したためである。これらをまとめると、アルミナ粒子の添加量が増加するにつれて粘度が増加し、気泡の合体を抑制し、長時間の発泡でも微細なセル形態を得られることがわかった。また、2 vol.%においての最適な保持時間は 120 s であったが、4 vol.%においては 300 s であった。したがって、それぞれの添加量において、最適な保持時間が異なることがわかった。粒径 30  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子を添加する場合、添加量 2 vol.%、保持時間 120s が高気孔率かつ微細な気孔径が得られる発泡条件である。

図 4.14、4.15 に F1-2-120、F1-2-300 の発泡体断面写真を示す。ここでは同条件の 30  $\mu\text{m}$  の発泡体との比較を行った。保持時間 120 s の発泡体は、気孔率は同じものの、気孔の分布が均一かつ微細になっていることがわかる。また保持時間 300 s の発泡体でも、同様に気孔率は 67%であり平均気孔径 2.6 mm と微細な気孔が得られた。次に、図 4.16 に F1-4-120 の発泡体断面写真を示す。高気孔率かつ最も微細な平均気孔径を有している。特に、他の発泡体ではドレナージが確認されていたが、F1-4-120 においてはドレナージがほとんど確認できなかった。しかしながら、アルミナ添加量を 2 倍にしたにもかかわらず気孔率と平均気孔径にほとんど差が見られなかった。

表 4.1 異なるアルミナ粒子径、アルミナ添加量、保持時間で作製されたポーラス Zn-22Al 合金の気孔率、平均気孔径

Sample	Particle size, $\mu\text{m}$	Alumina addition, vol. %	Foaming time, $t_{\text{H}}$	Porosity, %	Average pore diameter, mm
F0-20	-	0	20	51	2.8
F0-120	-	0	120	67	3.9
F0-300	-	0	300	63	3.2
F30-2-20	30	2	20	58	2.6
F30-2-120	30	2	120	67	3.2
F30-2-300	30	2	300	67	3.5
F30-4-20	30	4	20	54	2.5
F30-4-120	30	4	120	62	3.2
F30-4-300	30	4	300	67	3.2
F1-2-120	1	2	120	67	2.5
F1-2-300	1	2	300	67	2.6
F1-4-120	1	4	120	68	2.3

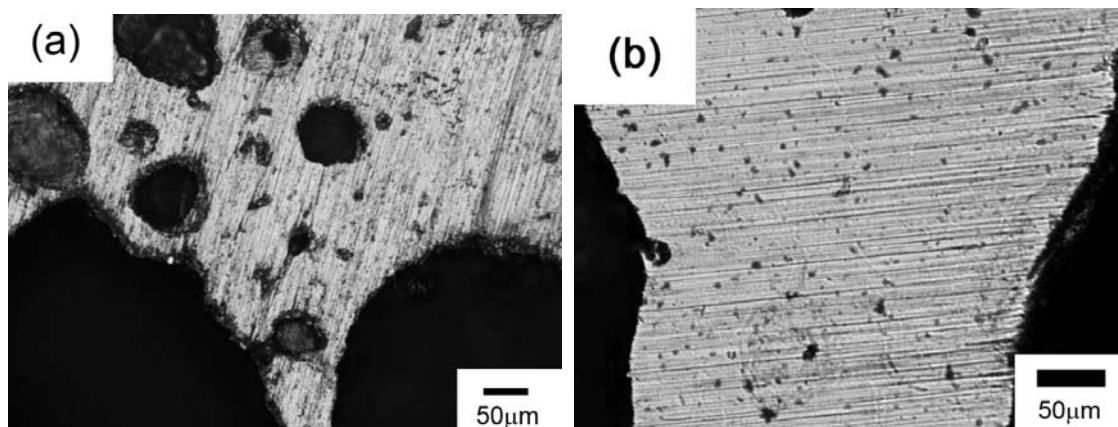


図 4.4 ポーラス Zn-22Al 合金のセル壁の光学顕微鏡写真 (a)F30-4-120 (b)F1-2-120

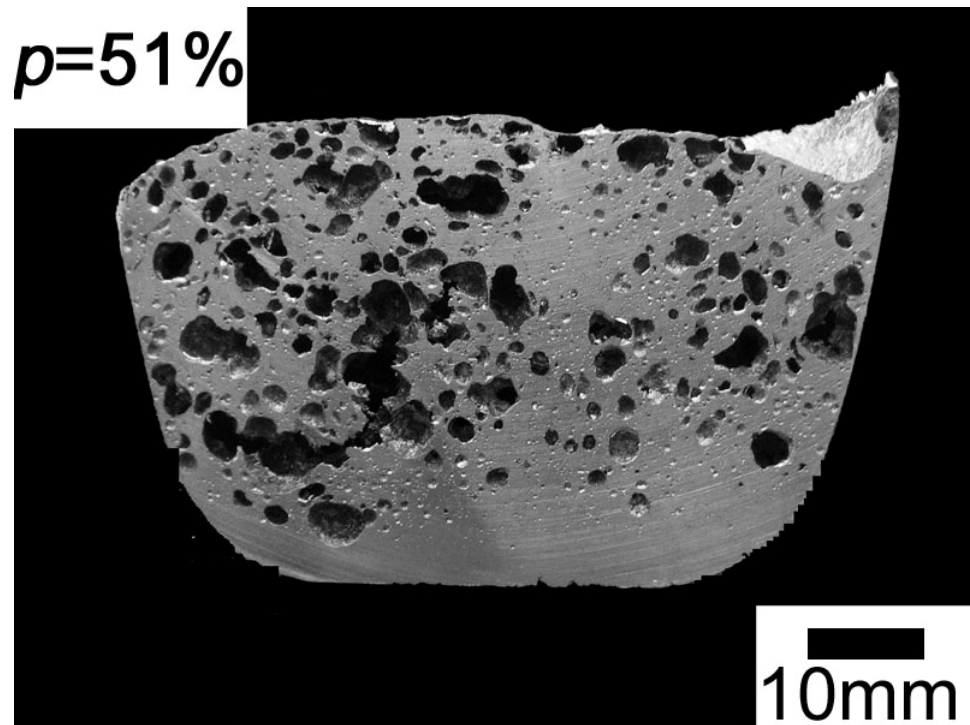


図 4.5 F0-20 の発泡体の断面写真

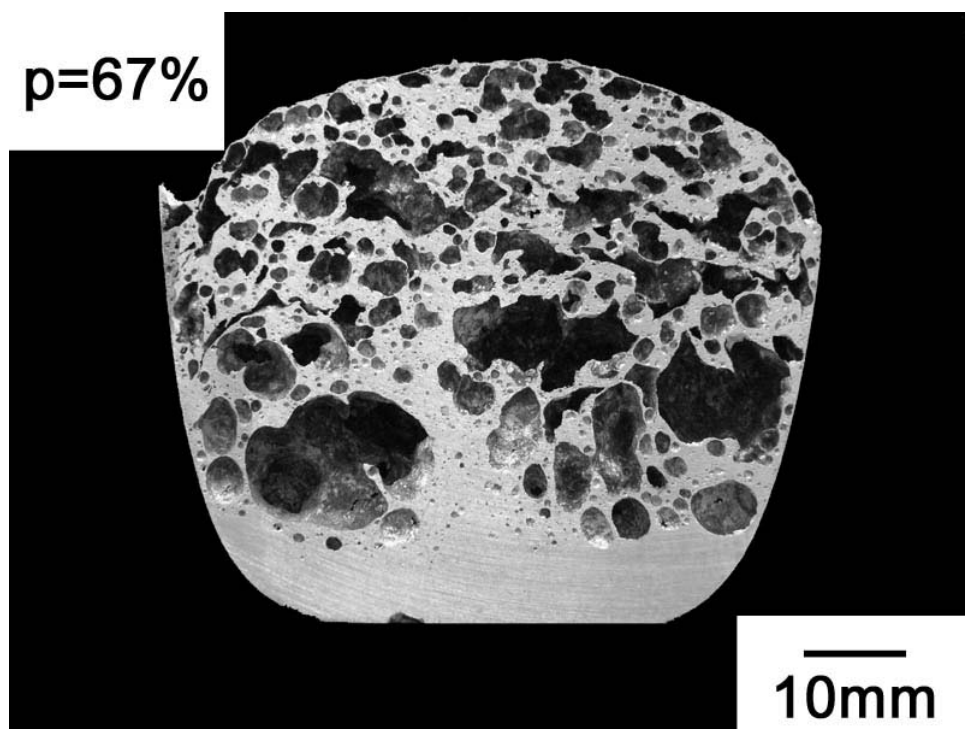


図 4.6 F0-120 の発泡体の断面写真

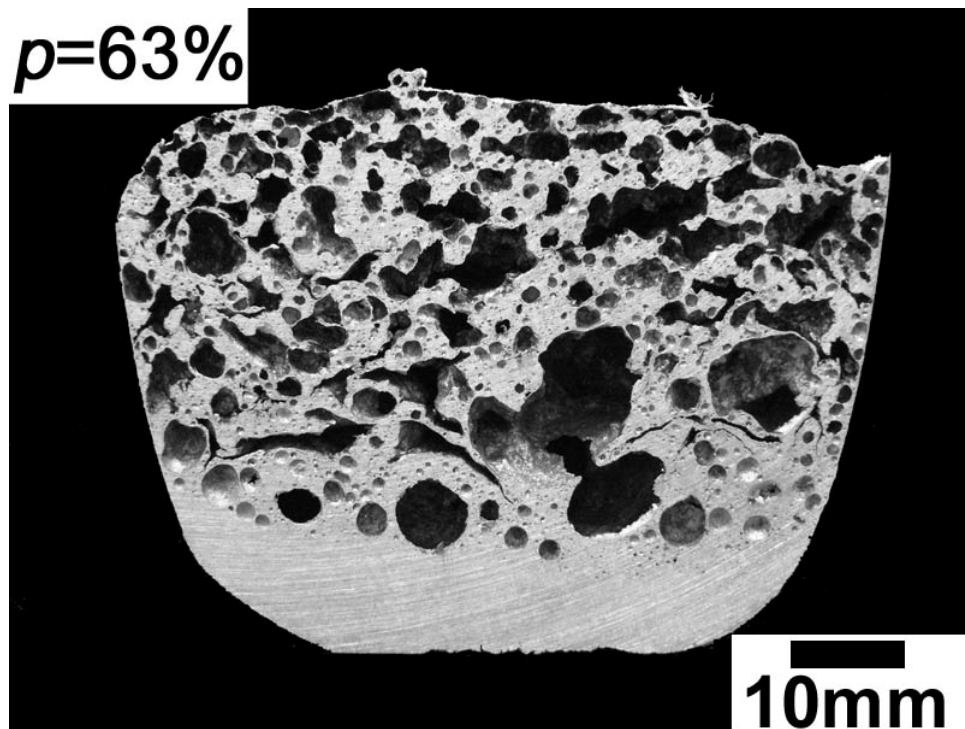


図 4.7 F0-300 の発泡体の断面写真

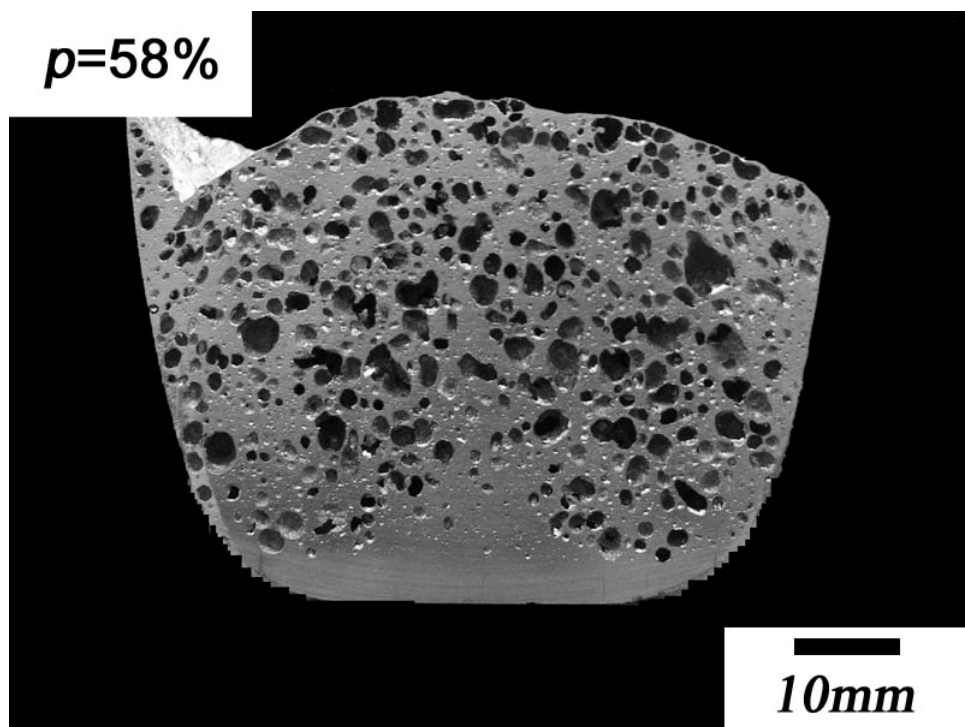


図 4.8 F30-2-20 の発泡体の断面写真

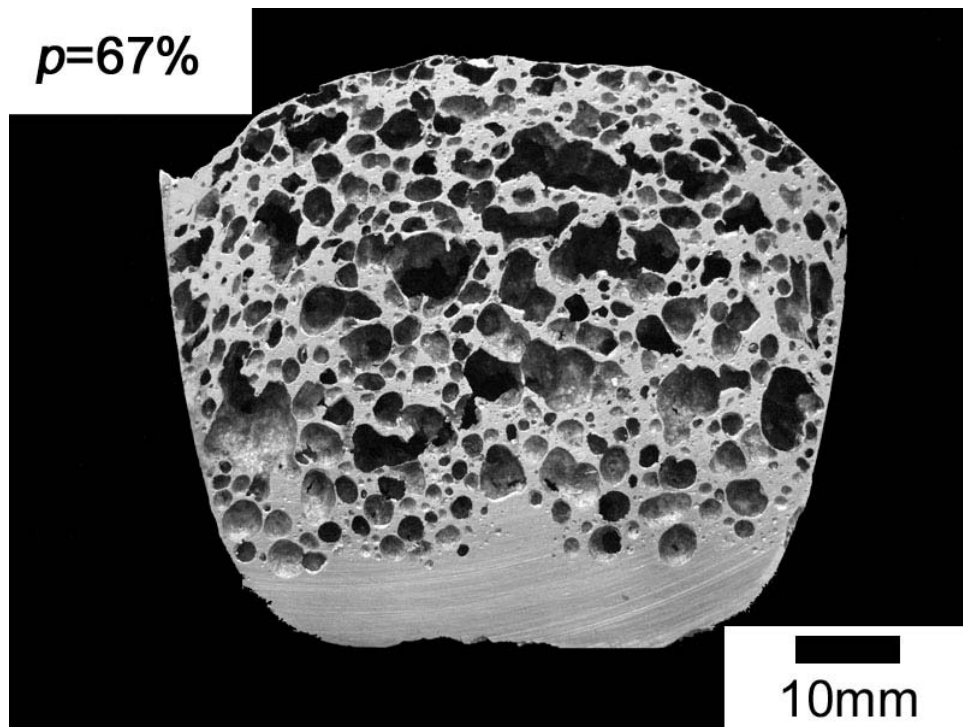


図 4.9 F30-2-120 の発泡体の断面写真

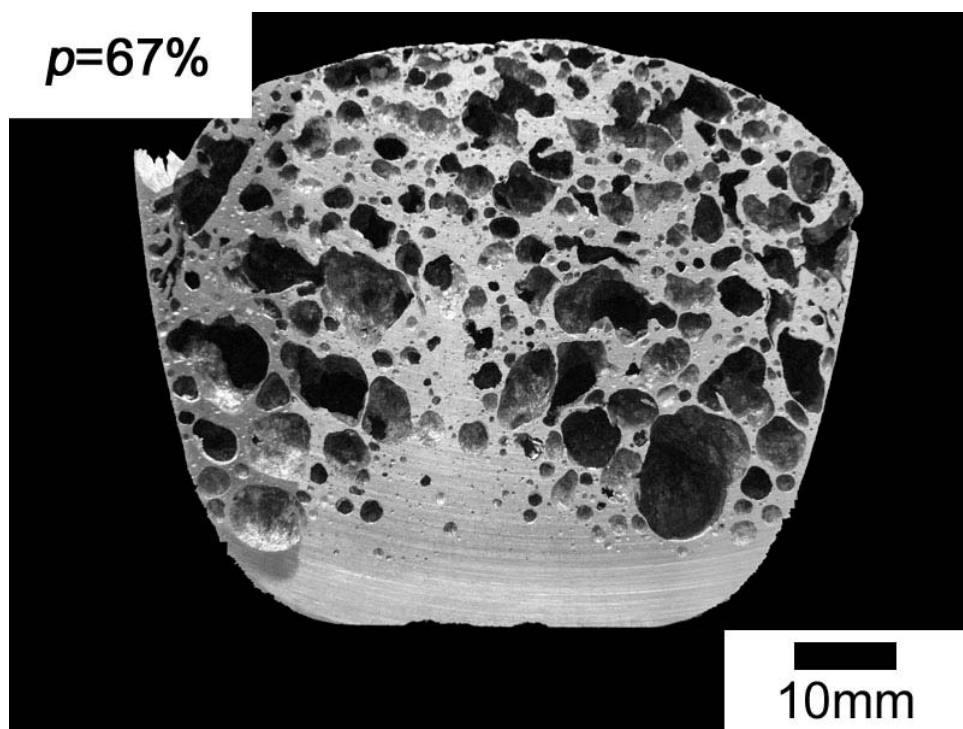


図 4.10 F30-2-300 の発泡体の断面写真

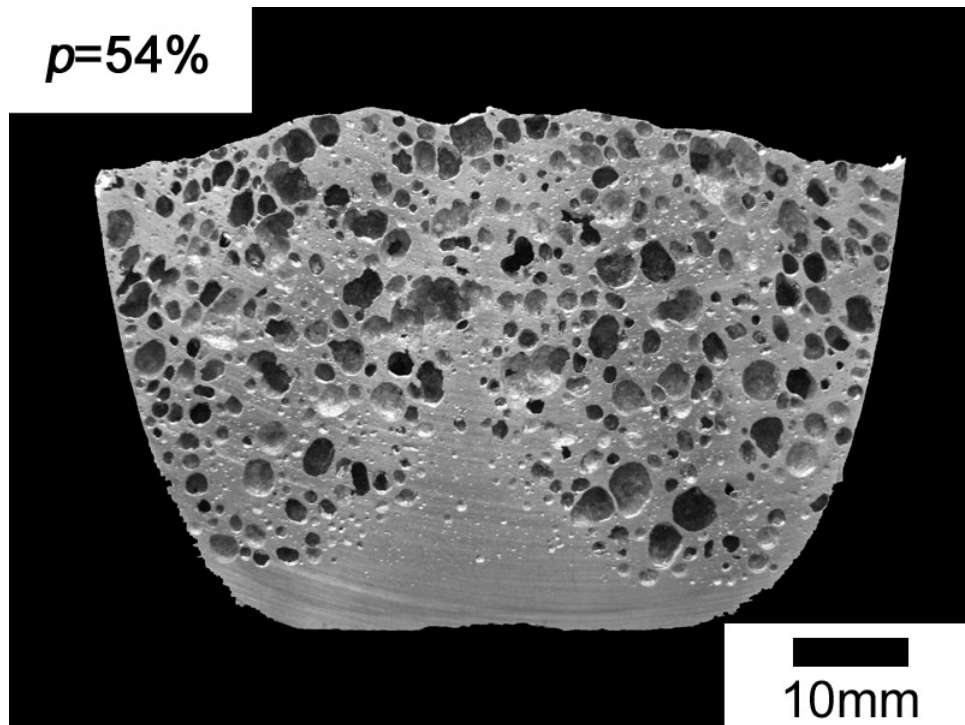


図 4.11 F30-4-20 の発泡体の断面写真

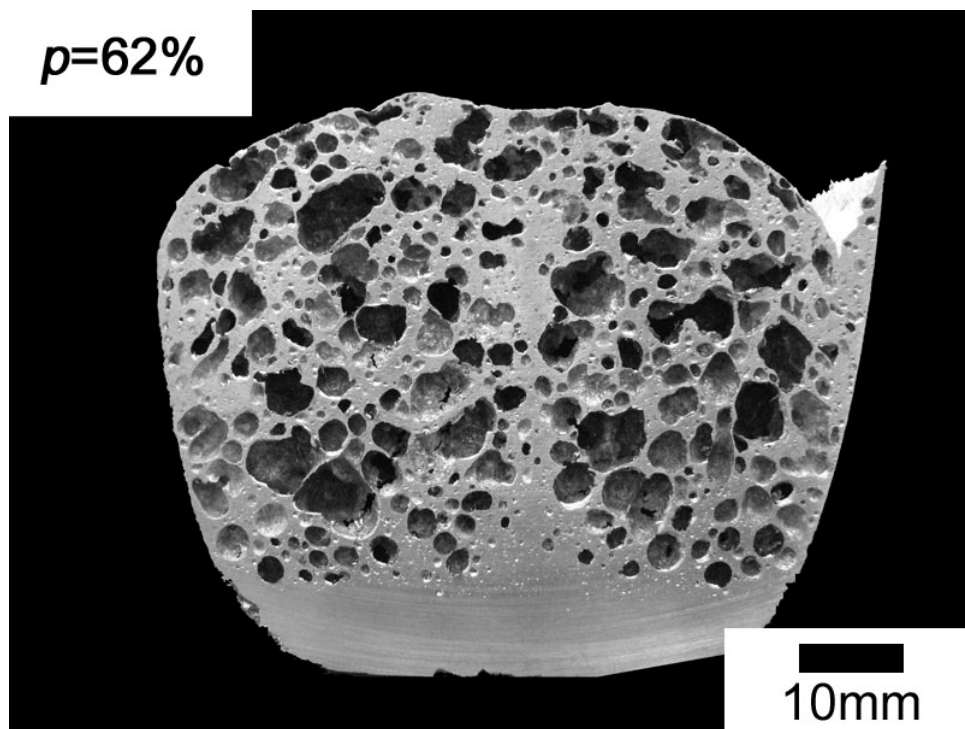


図 4.12 F30-4-120 の発泡体の断面写真

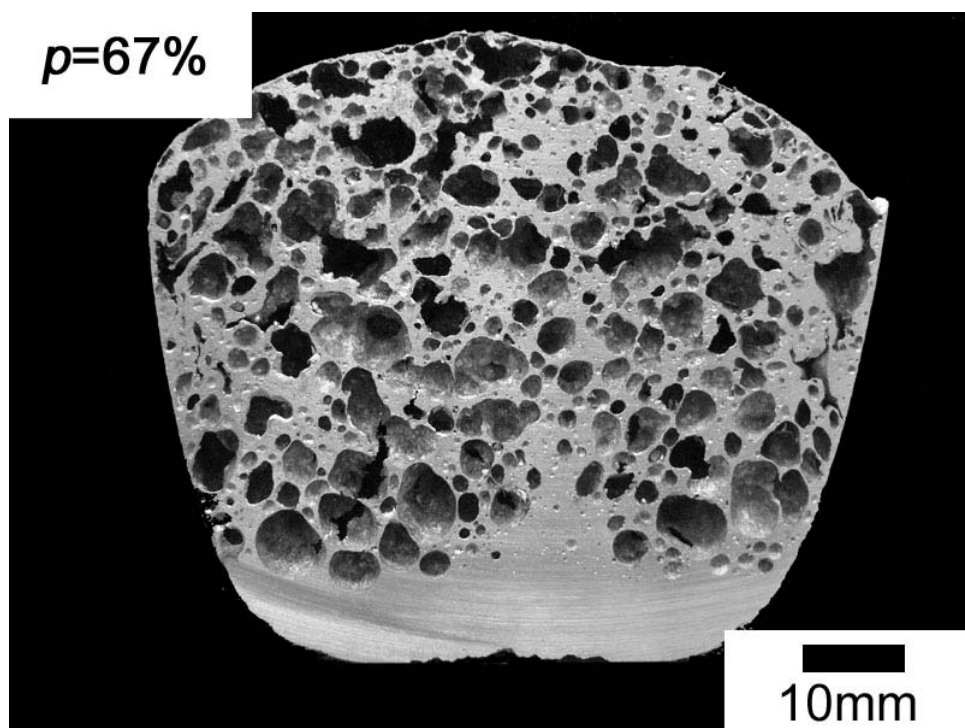


図 4.13 F30-4-300 の発泡体の断面写真

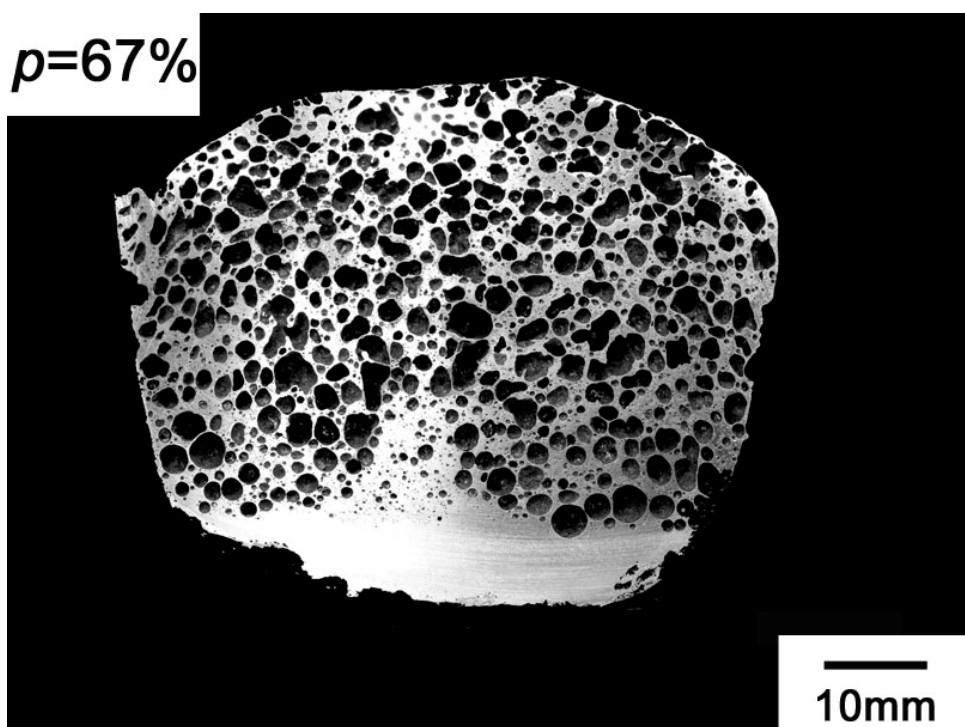


図 4.14 F1-2-120 の発泡体の断面写真

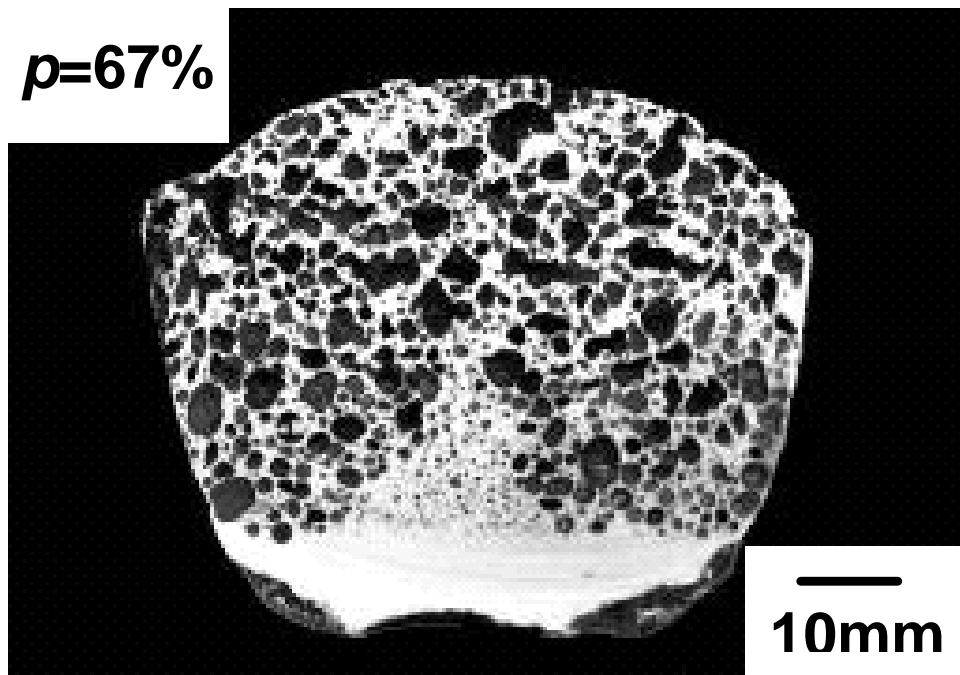


図 4.15 F1-2-300 の発泡体の断面写真

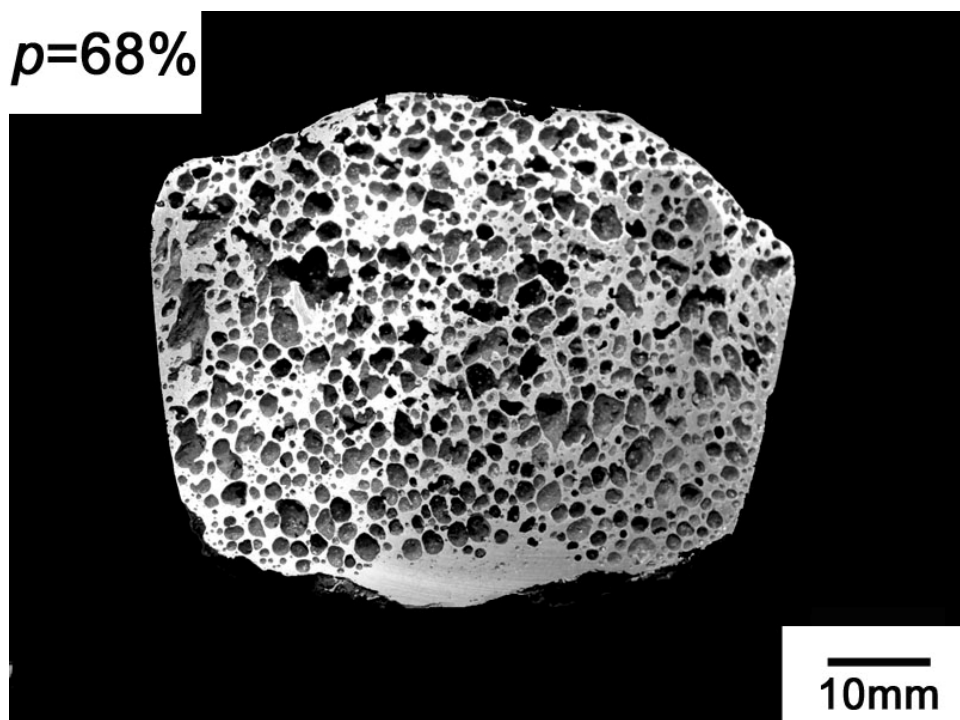


図 4.16 F1-4-120 の発泡体の断面写真



#### 4.3.2 圧縮試験結果

$T_F = 873 \text{ K}$ 、 $t_H = 120 \text{ s}$ 、 $1 \text{ mass\%TiH}_2$ 、アルミナ粒径  $1 \mu\text{m}$ 、添加量  $2 \text{ vol.\%}$ 、 $900 \text{ rpm}$ 、 $600 \text{ s}$  攪拌の条件(F1-2-120)で作製したポーラス Zn-22Al 合金から切り出した圧縮試験片を図 4.17 に示す。発泡体のスキン部を取り去ることにより気孔が表面に露出し、気孔率が  $4 \sim 10\%$  増加した。SEM の反射電子像(BEI-COMPO)による熱処理前と熱処理後のセル壁の写真を図 4.18(a)、(b)にそれぞれ示す。熱処理前、すなわち作製されたままの発泡体から切り出した圧縮試験片の微細組織はデンドライト(樹状晶)組織が存在し、非常に粗大な結晶粒となっていることがわかる。熱処理後の結晶組織は  $10 \mu\text{m}$  以下の非常に微細な等軸結晶粒を有していることがわかる。このことから、アルミナ粒子を添加した場合でも熱処理により超塑性発揮に必要な微細組織が得られることがわかった。

図 4.19 にポーラス Zn-22Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  合金の応力-ひずみ曲線を示す。図 3.13(a)の無添加のポーラス Zn-22Al 合金の結果と比較すると、初期ひずみ速度  $7.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  の低ひずみ速度において、アルミナ粒子添加の発泡体は高い変形応力を示した。しかしながら、初期ひずみ速度  $3.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高ひずみ速度においては、全体を通して粒子無添加の発泡体が高い変形応力を有していることがわかる。

図 4.20 に、ポーラス Zn-22Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  合金及びポーラス Zn-22Al 合金の補正プラトー応力と初期ひずみ速度の関係を示す。ここで試験片による気孔率の差を排除するため、式(2.4)にしたがうと仮定し、プラトー応力を相対密度の  $3/2$  乗で除した補正プラトー応力を用いた。粒子無添加の発泡体は、初期ひずみ速度の増加にともないプラトー応力が大きく上昇している。また、粒子添加の発泡体もひずみ速度の増加にともないプラトー応力が上昇しており、 $m$  値は  $0.08$  と無添加の発泡体に及ばないものの、図 2.30 に示されるポーラスアルミニウムの  $m$  値( $m = 0.03$ )と比較して高い値を示している。 $m$  値を曲線近似により求めた場合、領域 II における粒子添加と無添加の  $m$  値はそれぞれ  $0.20$  と  $0.15$  となる。

図 4.21 に、ポーラス Zn-22Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  合金及びポーラス Zn-22Al 合金の補正エネルギー吸収量と初期ひずみ速度の関係を示す。どちらの発泡体のエネルギー吸収量も、初期ひずみ速度の増加にともない上昇しているが、無添加の発泡体のひずみ速度依存性が小さくなった。

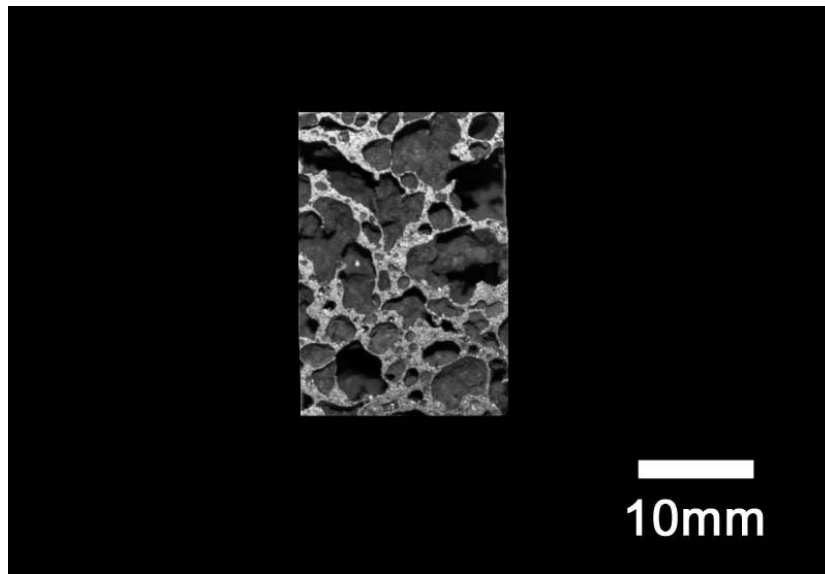


図 4.17  $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  圧縮試験片の写真

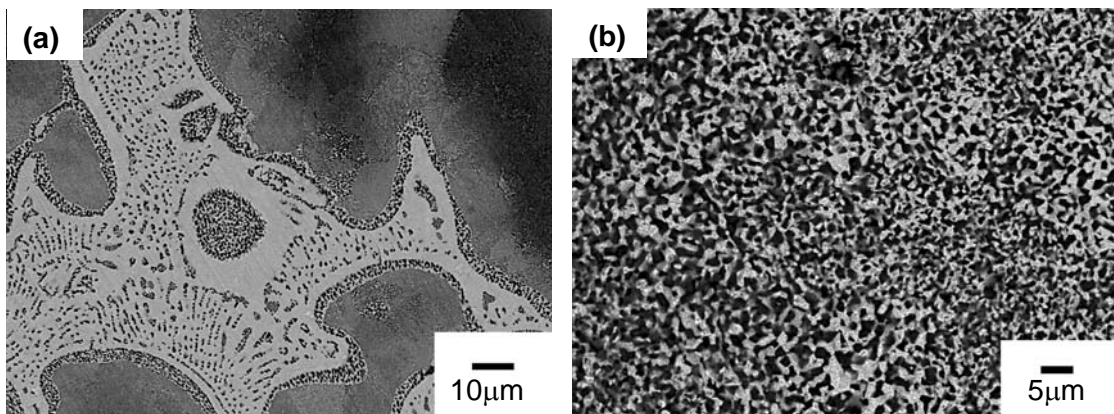


図 4.18 SEM-BEI によるセル壁の組織写真 (a)熱処理前 (b)熱処理後

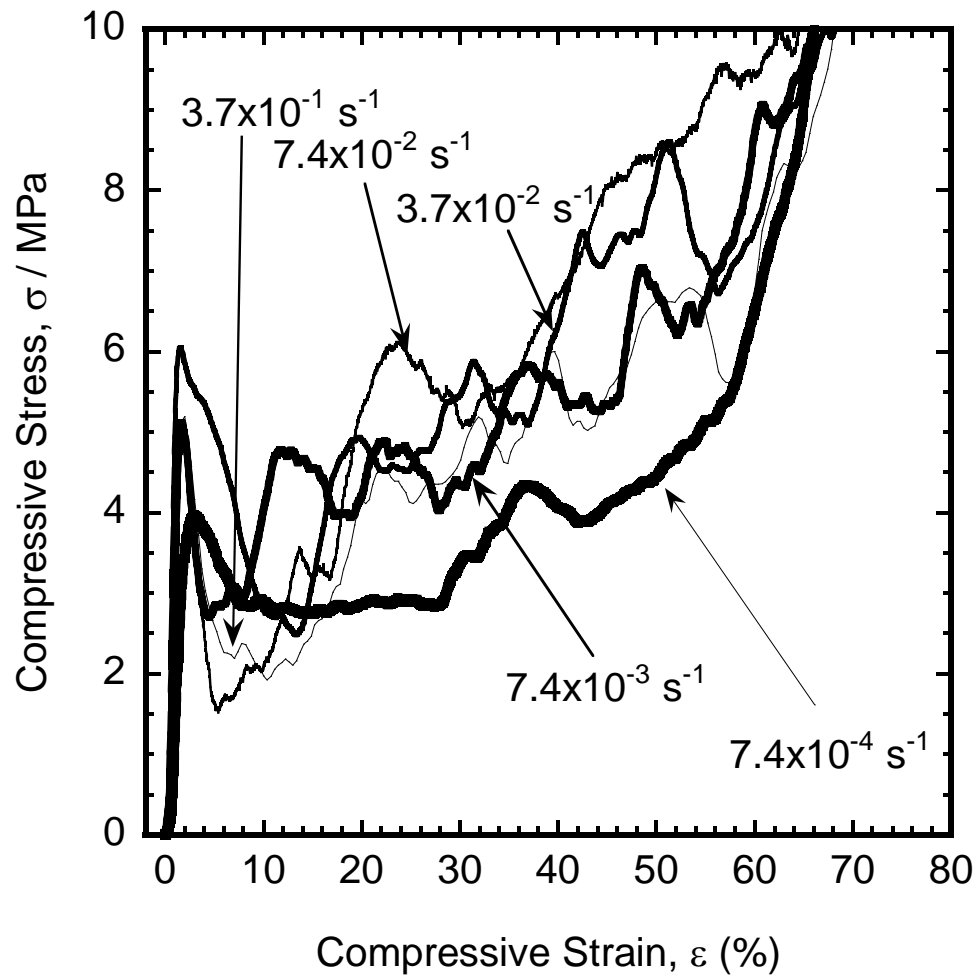


図 4.19 ポーラス Zn-22Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金の応力-ひずみ曲線

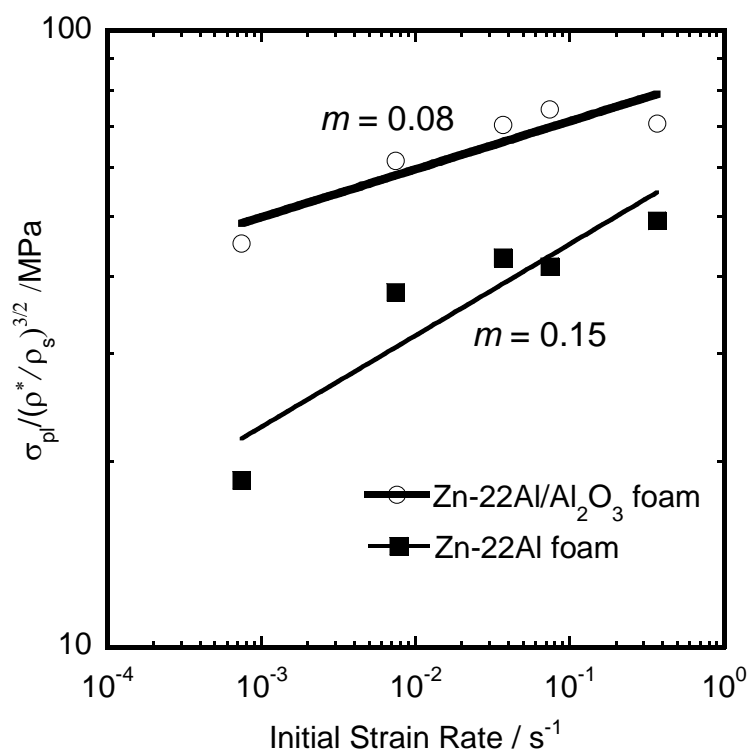


図 4.20 補正プラトー応力と初期ひずみ速度の関係

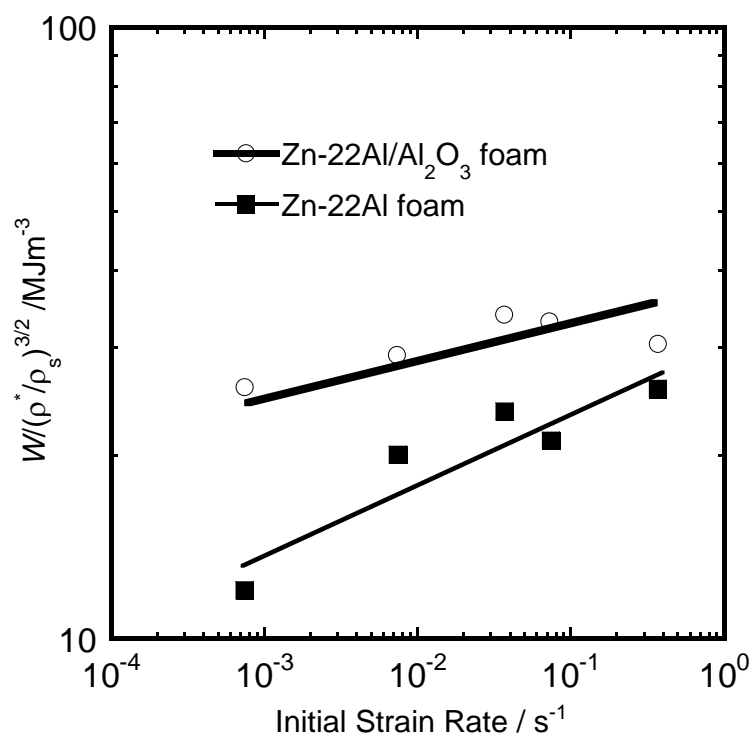


図 4.21 補正エネルギー吸収量と初期ひずみ速度の関係

## 4.4 考察

### 4.4.1 セル形態に及ぼす発泡条件の影響

アルミナ粒子を添加しない場合、気孔率のピークは保持時間 120 s の条件で得られたが、30  $\mu\text{m}$ 、2 vol.%及び 4 vol.%のアルミナ粒子を添加した場合、気孔率のピークはそれぞれ 120 ~300 s、300 s 以上となった。さらに、0、2、4 vol.%での最大平均気孔径はそれぞれ 3.9、3.5、3.2 mm と小さくなっていることがわかる。アルミナ添加量を増加させると、保持時間を長くしても高気孔率を保持し、気泡の合体を抑制するため、アルミナ粒子の添加は気泡安定化に大きく寄与していることが確認された。

比較的高気孔率、かつ小さな平均気孔径が得られた F30-2-120、F30-2-300 の条件において、粒子径を 1  $\mu\text{m}$  に変化させたとき、いずれの条件でも気孔率が変化しないにもかかわらず平均気孔径が小さくなった。添加量が同じ場合でも粒径 1  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子が分散した溶湯では、単位体積中の粒子数が 30  $\mu\text{m}$  のものに比べ多い。同量の異なる粒径の粒子を分散させた 2 つの流体において、単位体積中に存在する粒子数が多い流体はより高い粘度を持つ。つまり、粒径 1  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子によって 30  $\mu\text{m}$  のアルミナを添加した発泡体よりも高い粘度を得られたため、小さな平均気孔径が得られたと考えられる。さらに、粘度の他にもう一つの要因が働いていると考えられる。それは、気泡が破裂する際のセル壁厚さに関わることである。粒子無添加の発泡体において、光学顕微鏡観察によりセル壁厚さは 10  $\mu\text{m}$  以下のものまで確認できた。しかし、粒径 30  $\mu\text{m}$  のアルミナではこの厚さのセル壁中には存在できないため、セル壁の破裂の抑制には大きく寄与できない。1  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子は厚さ 10  $\mu\text{m}$  以下のセル壁中にも存在するため、気泡の表面張力の低下をもたらし、気泡の合体を防いだ結果、微細な気孔を得ることができたと考えられる。

図 4.22 に攪拌速度 900 rpm、600 rpm、アルミナ添加量 0、2、4 vol.%における攪拌トルクの時間変化を示す。ここで、溶湯温度は常に 753K 以上に保持した。式(3.2)より攪拌速度は攪拌トルクや粘度と比例関係にあるため、600 rpm の攪拌トルクを 1.5 倍にした値は理論的に 900 rpm の攪拌トルクと等しくなる。2 vol.%、600 rpm の攪拌トルクの初期値は 2 vol.%、900 rpm とほぼ一致していることがわかる。600 rpm では攪拌トルクが攪拌時間の増加によりほとんど変化しないのに対し、900 rpm においては攪拌時間の増加にしたがって攪拌トルクが増加し、約 0.023 Nm で定常値となる。これは強攪拌することにより溶湯の酸化が促進され、酸化物の微細固相が増加したためであると考えられる。この定常過程において、攪

拌トルクが増減し、不安定な状態になっていることがわかる。攪拌中において、溶湯の液面は攪拌羽根を中心に渦を形成している。溶湯の粘度が増加すると、坩堝壁面の流速が減少する。よって回転速度が低下したことにより、遠心力が減少するため、渦が消失する。しかし、渦が消失すると壁面の溶湯が攪拌羽根に近づくことにより流速が回復し、渦が再度形成される。これらの挙動が繰り返されるため、攪拌トルクの増減が生じていると考えられる。また、アルミナ添加量の増加にともない、攪拌トルクが増加していることがわかる。このことから、アルミナ粒子を溶湯中に分散させることでも溶湯の増粘が可能であると言える。第3章の結果と図 3.18 より、発泡に最適な攪拌トルクは約 0.02 Nm である。それに加えて、アルミナ粒子を添加したときの攪拌トルクが約 700 s 以降で不安定となっていることから、本研究における最適な攪拌条件は攪拌トルク 900 rpm で 600 s である。

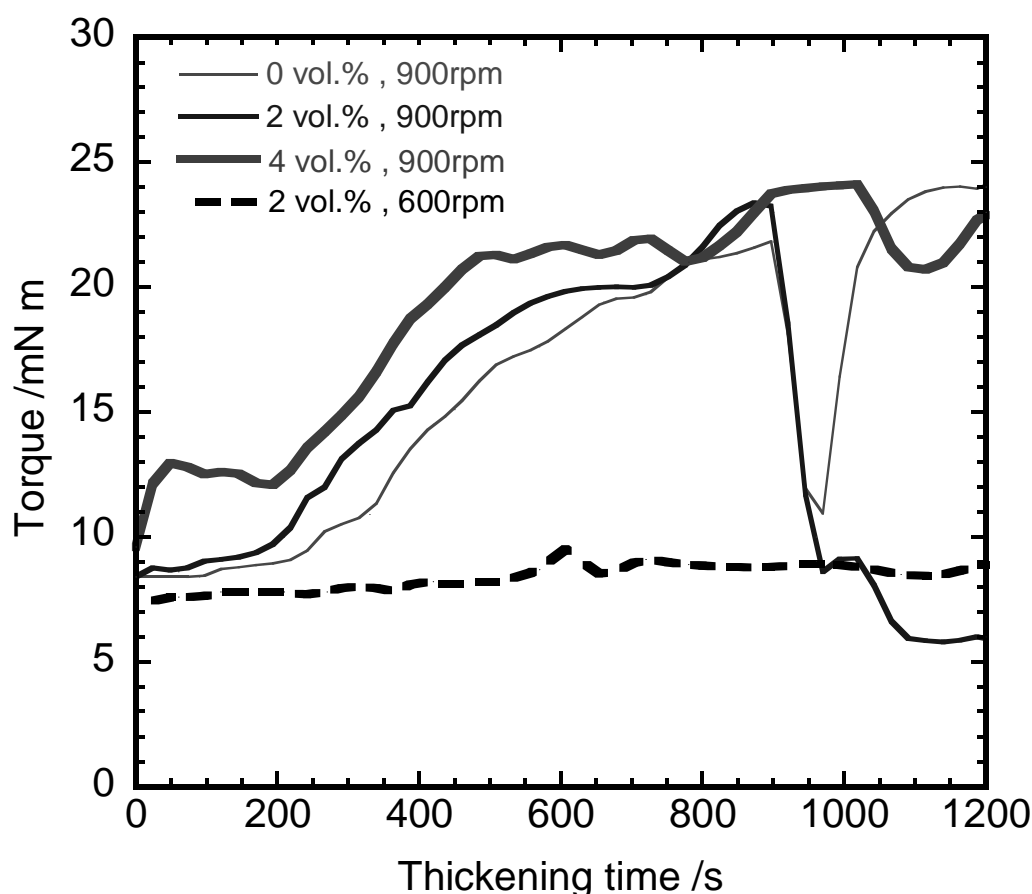


図 4.22 攪拌速度 900 rpm、600 rpm、アルミナ添加量 0、2、4 vol.%における攪拌トルクの時間変化

#### 4.4.2 圧縮特性に及ぼすアルミナ粒子添加の影響

図 4.20 より、粒子添加した発泡体が無添加よりも高い変形応力を有していたのは、セル壁中に粒子が分散したことによる分散強化のためである。また、脆性的な変形挙動を示したが、これは粒子の分散によって破壊が生じやすくなり、脆性的な挙動を示していると考えられる。一方、 $m$  値は低下しており、これは粒子の分散により粒界すべりが抑制されているためと考えられる。

### 4.5 結言

溶湯発泡法によりアルミナ粒子添加ポーラス Zn-22Al 合金を作製し、セル形態に及ぼすアルミナ粒子径、添加量、保持時間といった発泡条件の影響を調査した。また、室温圧縮試験を行うことでアルミナ粒子添加ポーラス Zn-2Al 合金の機械的特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- (1) 気孔率が高く、気孔が小さく、気孔径が均一となるような良好な発泡体を作製できる条件は、アルミナ粒子径  $1\ \mu\text{m}$ 、添加量 2 vol.%、保持時間 120 s であり、そのときの気孔率は 67%となった。
- (2) アルミナ粒子を添加することによって溶湯の粘度が向上し、保持時間が長い場合においても気泡の合体を抑制できた。したがって、アルミナ粒子の添加はセル形態の微細化において効果的であり、粒子添加量の増加はより微細化への影響が大きいことがわかった。
- (3) 粒子径の小さいアルミナを添加することは、発泡の安定化により効果的であることが明らかになった。
- (4) アルミナ粒子添加ポーラス Zn-22Al 合金は分散強化により、無添加の発泡体と比較して高い変形応力を示した。
- (5) 室温圧縮における補正プラトー応力より算出した  $m$  値は  $m = 0.08$  で、緻密材より若干低くなった。これは、粒子の分散により粒界すべりが抑制されたためと考えられる。

## 第 4 章参考文献

- [1]D. L. Weaire and S. Hutzler: "The Physics of Foams", (Oxford Univ. Press, 2001).
- [2]T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: "ALPORAS Aluminum Foam - Production Process, Properties, and Applications", *Advanced Engineering Materials* 2 (2000) 179-183.
- [3]Wang Deqing and Shi Ziyuan: "Effect of ceramic particles on cell size and wall thickness of aluminum foam", *Materials Science and Engineering A* 361 (2003) 45-49.
- [4]N. Babcsan, J. Banhart and D. Leitmeyer: "Metal Foams - Manufacture and Physics of Foaming", *International Conference ADVANCED METALLIC MATERIALS* (2003)
- [5]G. S. Vinod Kumar, F. Garcia-Moreno, N. Babcsan, A. H. Brothers, B. S. Murty and J. Banhart: "Study on aluminium-based single films", *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 6415-6425.
- [6]J. Liu, S. Yu, X. Zhu, M. Wei, S. Li, Y. Luo and Y. Liu : "Effect of  $Al_2O_3$  short fiber on the compressive properties of Zn-22Al foams", *Materials Letters* 62 (2008) 3636-3638.
- [7]J. Liu, S. Yu, Y. Song, X. Zhu, M. Wei, Y. Luo and Y. Liu: "Dynamic compressive strength of Zn-22Al foams", *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 466-469.
- [8]J. Liu, S. Yu, Y. Song, X. Zhu, M. Wei, Y. Luo and Y. Liu: "Correlation between ceramic additions and compressive properties of Zn-22Al matrix composite foams", *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 220-225.



## 第 5 章 ポーラス Zn-22Al 合金の超塑性特性

### 5.1 緒言

第 3 章において、超塑性合金である Zn-22Al 合金を母材とするポーラス Zn-22Al 合金を溶湯発泡法により作製した。ポーラス金属のセル壁材として超塑性材料を用いることにより、ポーラス Zn-22Al 合金は高い塑性加工性を利用することができると考えられる。

第 1 章で示されたように、変形応力  $\sigma$  とひずみ速度  $\dot{\epsilon}$  は式(1.2)のような関係がある。超塑性材料は巨大な伸びの他に、 $m$  値が高いという特性を有する。また、図 1.6(b)のように典型的な超塑性材料の初期ひずみ速度による変形応力の変化はこのような S 字の関係を示し、この曲線は傾きによって領域 I、II、III と 3 つの初期ひずみ速度の領域に分けることができる。領域 I 及び領域 III での  $m$  値は 0.22 と低い、最も高い破断伸びが得られる領域 II では、0.50 と高い  $m$  値が得られる。Zn-22Al 合金が最も超塑性を発揮する条件は温度が 473 K 以上、初期ひずみ速度が約  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  である。

ポーラス金属の高温変形に関しては、既にポーラスアルミニウムにおけるクリープ変形などの研究報告がある[1-4]。しかしながら、ポーラス Zn-22Al 合金のように高温で超塑性特有の高いひずみ速度感受性を示す材料について、これまで高温変形に関する報告は全くない。ポーラス金属は衝撃吸収などの高速変形条件で利用されることが多いため、ひずみ速度が変形挙動に及ぼす効果を調べることは極めて重要である。

本研究では気孔率を調整して作製されたポーラス Zn-22Al 超塑性合金を用いて、ひずみ速度に依存する高温変形機構を明らかにする。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 発泡体の作製

本実験で用いた出発材は、神戸製鋼所より提供された Zn-22Al 合金丸棒である。黒鉛坩堝 (JIS R2701、1 種 4 番) に入れた Zn-22Al 合金約 300 g を電気坩堝炉で 773 K 以上で溶融させた。電気炉の温度を 753 K に設定し、溶湯温度を熱電対により計測しながら SUS316 製のプロペラを取り付けた攪拌機(新東科学製、BL1200)により 900 rpm で攪拌した。溶湯温度が

753 K に達した後、発泡剤として水素化チタン粉末(高純度化学研究所製、粒径 45  $\mu\text{m}$  以下)を添加し、大気中にてさらに 20 s 攪拌した。この 20 s の攪拌により溶湯内に水素化チタン粉末を均一に分散させた。20 s 経過後、溶湯を電気炉から取り出し、扇風機により強制空冷を行った。異なる気孔率の発泡体を作製するため、0.5、1 mass%と水素化チタン粉末の添加量を変化させ、それぞれ低気孔率、高気孔率発泡体とした。これらの発泡体の作製条件は、それぞれ第 3 章の ZA05a と ZA10b とほぼ同様である。

## 5.2.2 高温引張試験

低気孔率発泡体から図 5.1 に示されるような引張試験片を切り出した。試験片の引張方向は発泡時の重力方向と平行方向とした。試験片の気孔率  $p$  は、試験片の質量と寸法よりかさ密度  $\rho^*$  を求め、式(2.3)より算出した。切り出した引張試験片はマッフル炉で 633 K で 15 h 溶体化処理した後氷水で急冷し、533 K で 8 h 人工時効を施した。

高温引張試験は 523 K で油圧サーボ試験機(島津製作所製、EHF-E100k2-020)を用いた。試験片の加熱は大気中において恒温槽(島津製作所製、TCH-E100kN)を用い、温度は試験片に取り付けた熱電対により制御された。クロスヘッド速度は 0.02 mm/s とした。

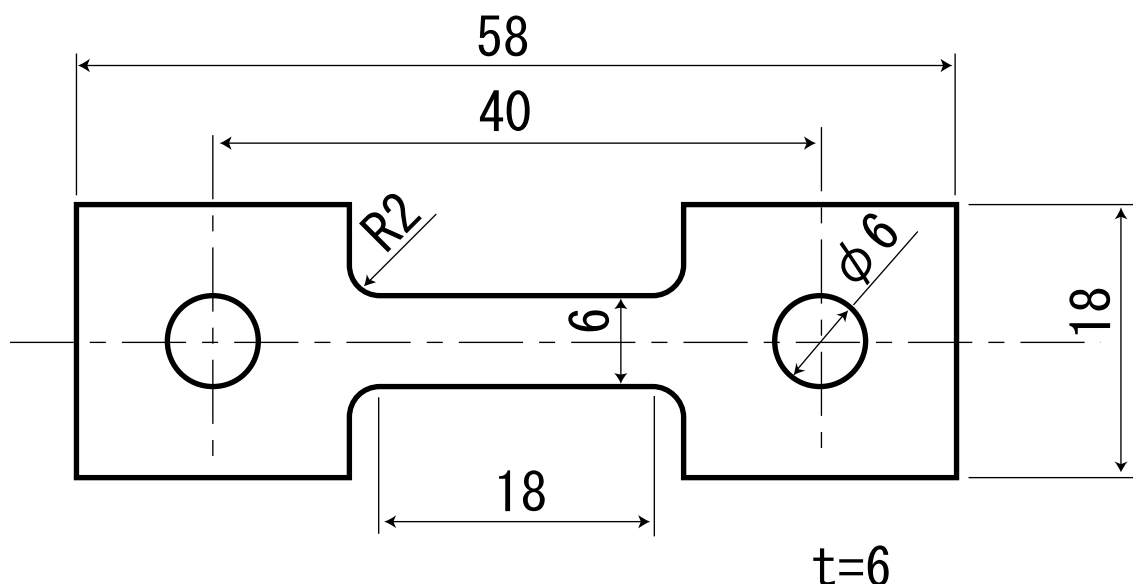


図 5.1 引張試験片の寸法

### 5.2.3 高温圧縮試験

低気孔率及び高気孔率発泡体から  $10 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$ 、 $15 \times 15 \times 22.5 \text{ mm}^3$  の直方体の圧縮試験片をそれぞれ切り出した。試験片の圧縮方向である長辺の高さ  $L$  は発泡時の重力方向と平行方向とした。試験片の気孔率  $p$  は、試験片の質量と寸法よりかさ密度  $\rho^*$  を求め、式(2.3)より算出した。低気孔率発泡体から切り出した試験片を低気孔率試験片、高気孔率発泡体から切り出した圧縮試験片は採取する場所によって気孔率の範囲が大きく異なったため、その中で気孔率が低いものを中気孔率試験片、高いものを高気孔率試験片とした。すべての圧縮試験片は引張試験片と同様にマッフル炉(アズワン製、MMF-2)で 633 K で 15 h 溶体処理した後氷水で急冷し、533 K で 8 h 人工時効を施した。セル壁の微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM、日本電子製、JSM-6510A)で観察した。

低気孔率試験片及び中気孔率試験片の高温圧縮試験は 523 K で高温引張試験と同様の装置を用いた。クロスヘッド速度は 0.9~180 mm/min と変化させた。比較として、万能試験機(島津製作所製、AUTOGRAPH AG-ISD 50kN)を用い、室温(298 K)で低気孔率試験片及び高気孔率試験片の圧縮試験を行った。クロスヘッド速度は 0.5~500 mm/min と変化させた。

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 引張試験結果

523 K における高温引張試験の結果を図 5.2 に示す。比較として 473 K におけるポーラスアルミニウムの高温引張試験結果も示す。引張強度と伸びはそれぞれ 1.5 MPa と 18%であった。引張試験前後の試験片の外観写真を図 5.3 に示す。ポーラスアルミニウムより高い伸びを示したが、超塑性のような高い伸びを示さずに局所的に破断していることがわかる。これは不均一なセルの配置や、扁平形状などの異方的なセル形態が存在することによるものであると考えられる。

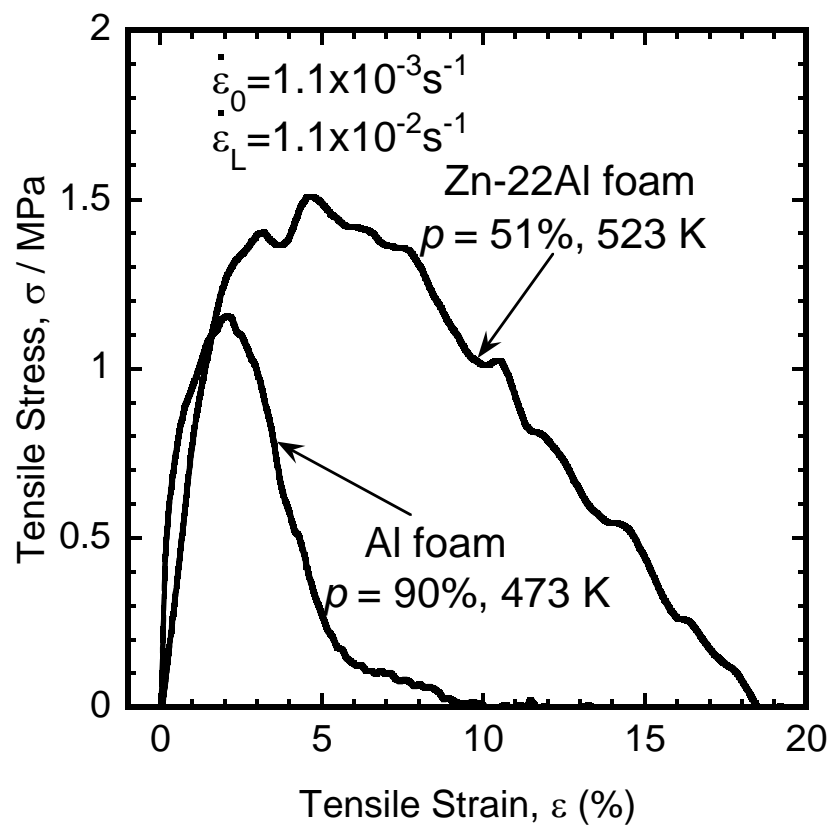


図 5.2 ポーラス Zn-22Al 合金とポーラスアルミニウムの引張応力-ひずみ曲線

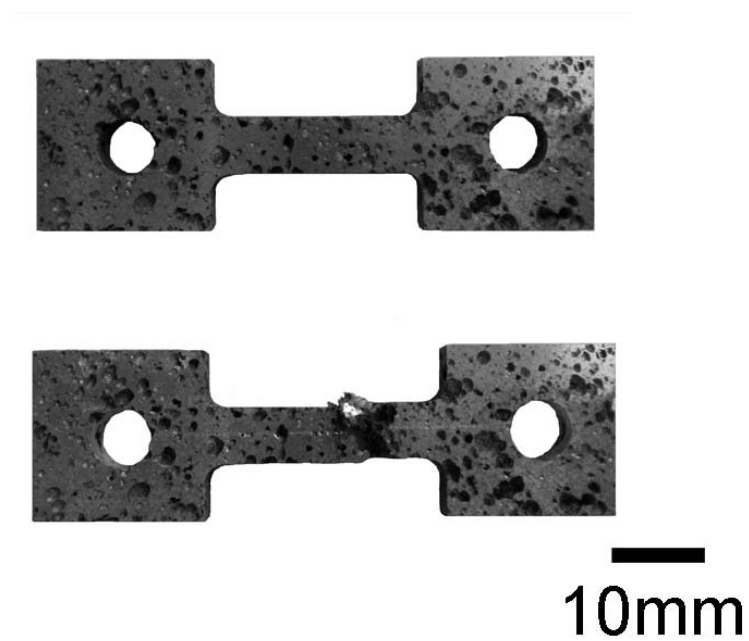


図 5.3 ポーラス Zn-22Al 合金引張試験片の引張前後の外観写真

### 5.3.2 高温圧縮試験結果

図 5.4 に作製した高気孔率及び低気孔率のポーラス Zn-22Al 合金から切り出した圧縮試験片の外観写真を示す。低気孔率、中気孔率、高気孔率試験片の平均気孔率  $p$  はそれぞれ 51%、71%、82%であった。さらに、断面写真より画像解析ソフト Image J(ver. 1.46)を用いて平均気孔径  $d_a$  を測定したところ、それぞれ 1.2 mm と 2.9 mm となった。

図 5.5 に気孔率が 51%及び 71%の試験片のセル壁を SEM 観察することによって得られた反射電子像(BEI)を示す。溶体化処理後急冷し、人工時効を施すことにより、Al-rich 相(黒い部分)と Zn-rich 相(白い部分)で構成される微細な等軸結晶粒が得られた。また、このような微細構造はセル壁全体で観察された。切片法で測定した低気孔率と高気孔率試験片の平均結晶粒径はそれぞれ 1.8  $\mu\text{m}$  と 1.9  $\mu\text{m}$  で、気孔率による微細構造の違いは見られなかった。

図 5.6 に高温(523 K)において、異なる初期ひずみ速度で圧縮試験を行い、得られた応力-ひずみ曲線を示す。図 5.6(a)、(b)はそれぞれ 523 K における低気孔率( $p = 51\%$ )及び中気孔率試験片( $p = 71\%$ )の圧縮試験結果である。ここで示されている初期ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_0$  は、クロスヘッド速度  $V$  を試験片高さ  $L$  で除した値  $V/L$  で定義される。気孔率にかかわらず初期ひずみ速度が増加するとともに変形応力が高くなった。しかし、図 5.6 (b)の  $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の結果は、ひずみが 30%以上で  $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の結果よりも変形応力が低くなった。 $p = 51\%$  の試験片は  $p = 71\%$  と比較して高い変形応力を示した。図 5.7 に室温(298 K)における応力-ひずみ曲線を示す。図 5.7(a)、(b)はそれぞれ 298 K における低気孔率( $p = 51\%$ )及び高気孔率試験片( $p = 82\%$ )の圧縮試験結果である。気孔率にかかわらず初期ひずみ速度が増加するとともに初期最大圧縮応力が高くなった。また、 $p = 51\%$  の試験片は  $p = 82\%$  と比較して高い変形応力を示した。523 K における応力-ひずみ曲線は、298 K と比較して変形応力が低く、滑らかであった。

図 5.8 に圧縮応力-ひずみ曲線から求めた 523 K における圧縮変形応力、エネルギー吸収量と初期ひずみ速度の両対数関係を示す。比較として緻密な Zn-22Al 合金を  $5 \times 5 \times 7.5 \text{ mm}^3$  に切り出してから同様な熱処理を施し、圧縮試験を行って得られた結果も示す。ここで、ポーラス金属における圧縮強度は応力-ひずみ曲線の 20~30%ひずみ(プラトー域)における応力の平均値であるプラトー応力か、初期最大圧縮応力とするのが一般的である。しかし、試験条件によってはプラトー域での応力の変化量が大きく、さらに初期最大圧縮応力が現れない場合がある。図 5.6、5.7 の初期最大圧縮応力が現れる結果において、それは 2.5~5.6%ひずみに存在するため、本研究では圧縮変形応力として、中間値である 4%ひずみでの変形

応力  $\sigma_{4\%}$ を用いた。また、JIS H7902 より、エネルギー吸収量  $W$  は、応力-ひずみ曲線より式 (1.5) で算出することができる。523K において、試験片の気孔率にかかわらず、ポーラス Zn-22Al 合金は緻密な Zn-22Al 合金と同様に低い初期ひずみ速度の領域(領域 II)において 0.55、高い初期ひずみ速度の領域(領域 III)において 0.20 という同様の  $m$  値が得られた。しかし、領域 II のひずみ速度範囲は緻密な Zn-22Al 合金と比較して約 1 桁低くなった。エネルギー吸収量は初期ひずみ速度の増加とともに大きく上昇しており、大きなひずみ速度依存性を示していることがわかる。これは高い  $m$  値によるものであると考えられる。図 5.9 に 298 K における圧縮変形応力、エネルギー吸収量と初期ひずみ速度の関係を示す。298 K では、領域 II で 0.20、領域 III で 0.05 という緻密材と同様の  $m$  値を示したが、領域 II のひずみ速度範囲が約 1 桁低くなった。エネルギー吸収量は初期ひずみ速度とともに上昇しており、室温のほうが高いエネルギー吸収量を示した。

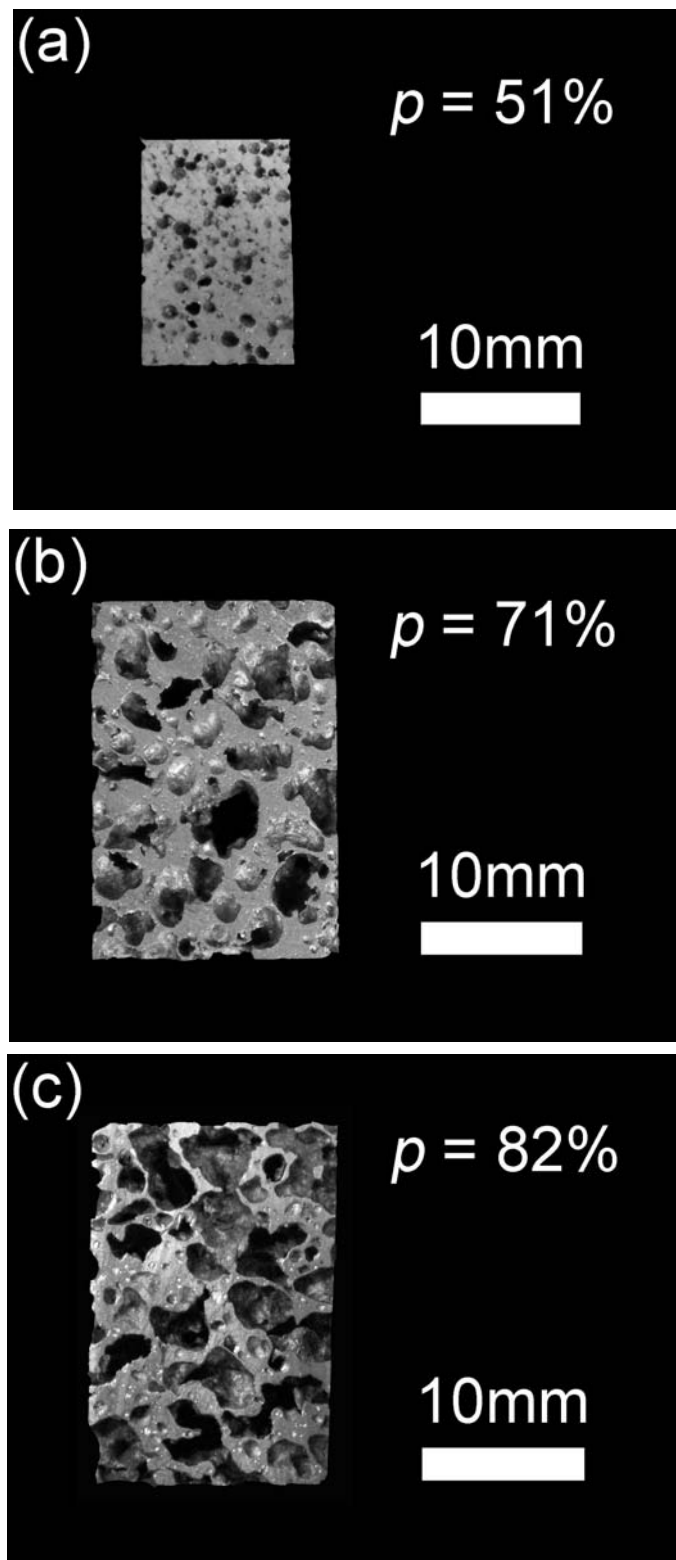


図 5.4 圧縮試験片の外観写真 (a)低気孔率 (b)中気孔率 (c)高気孔率

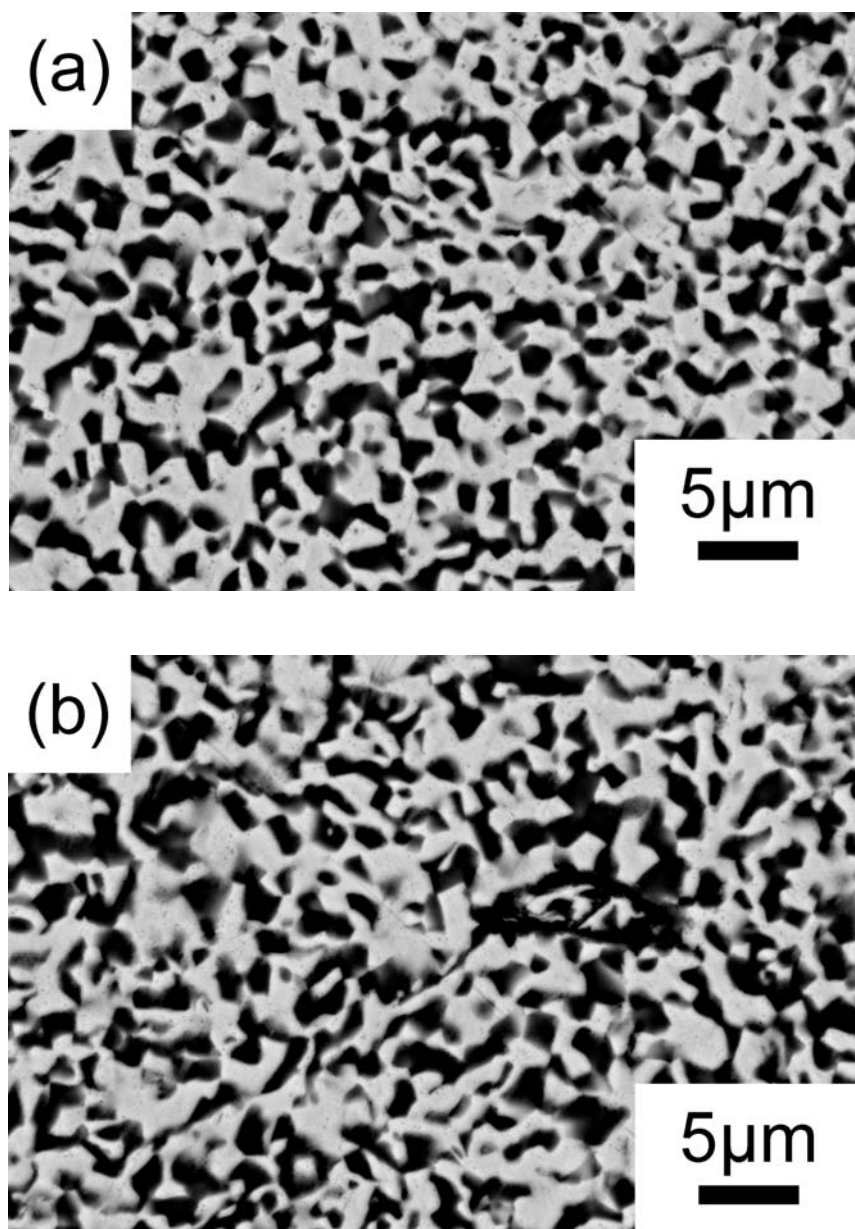


図 5.5 平均気孔率(a)51%及び(b)71%の試験片の SEM-BEI によるセル壁の組織写真  
結晶粒径はそれぞれ 1.8  $\mu\text{m}$  と 1.9  $\mu\text{m}$  で、組織の違いはほとんど見られない



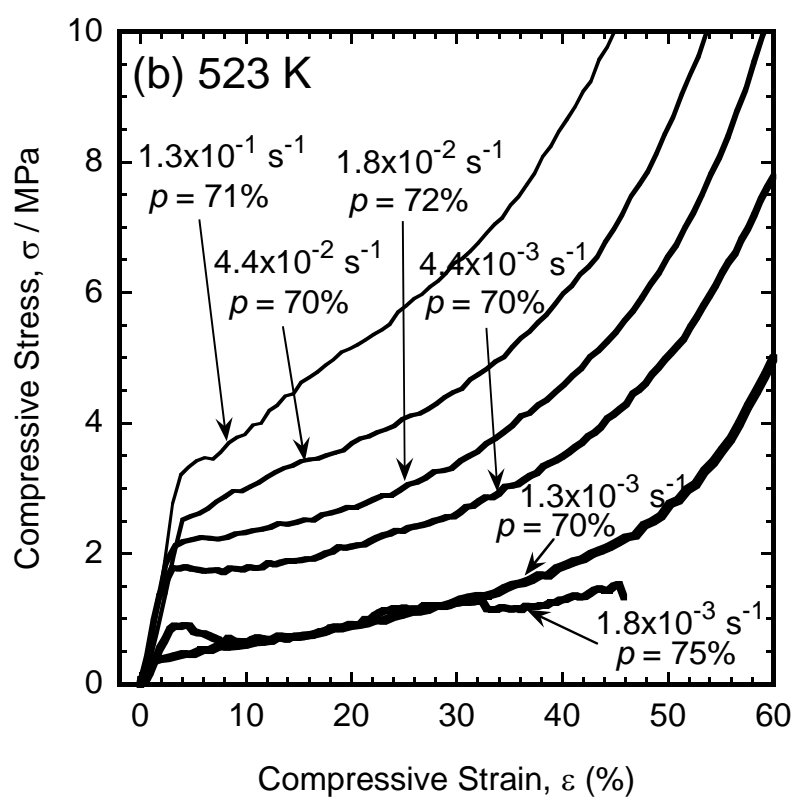
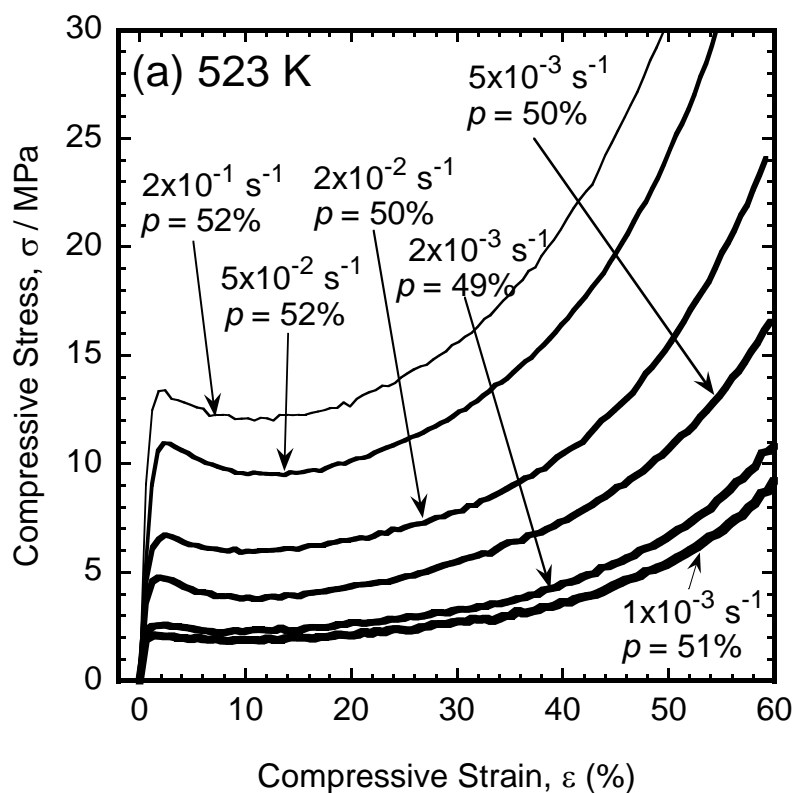


図 5.6 平均気孔率(a)51%及び(b)71%の試験片の 523 K における圧縮応力-ひずみ曲線

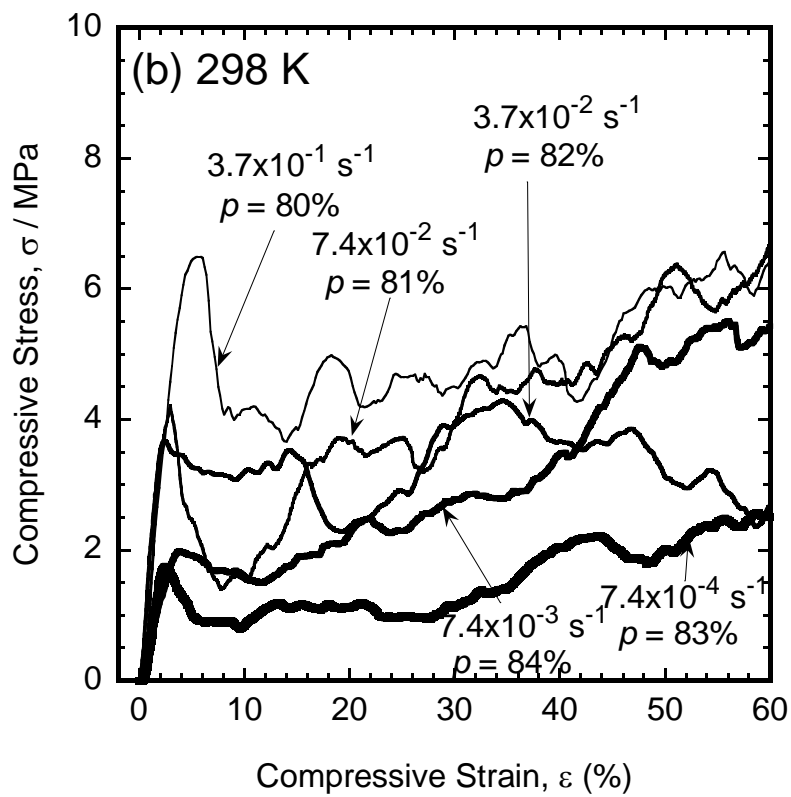
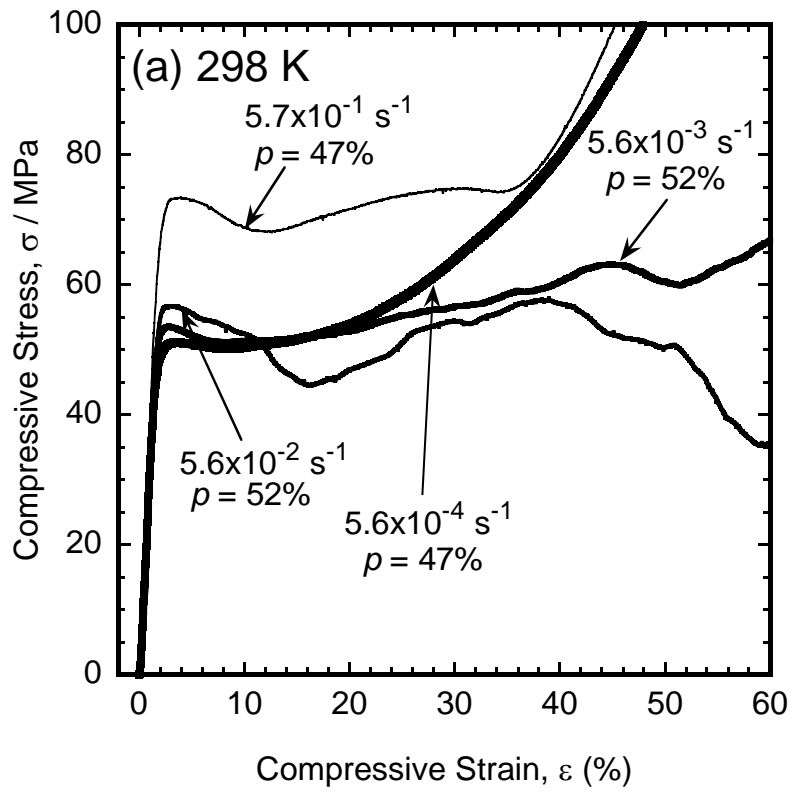


図 5.7 平均気孔率(a)51%及び(b)82%の試験片の 298 K における圧縮応力-ひずみ曲線

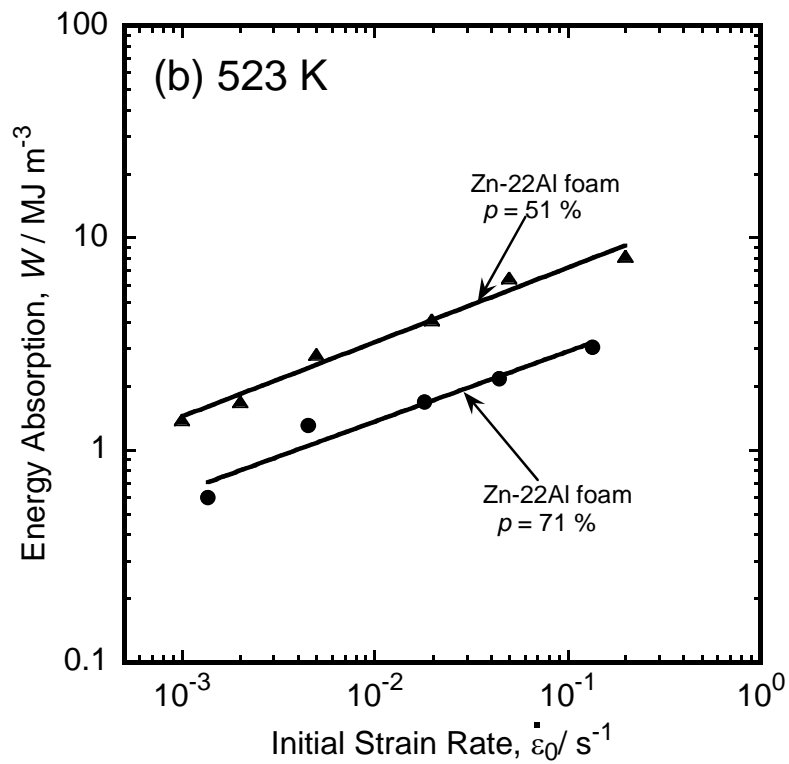
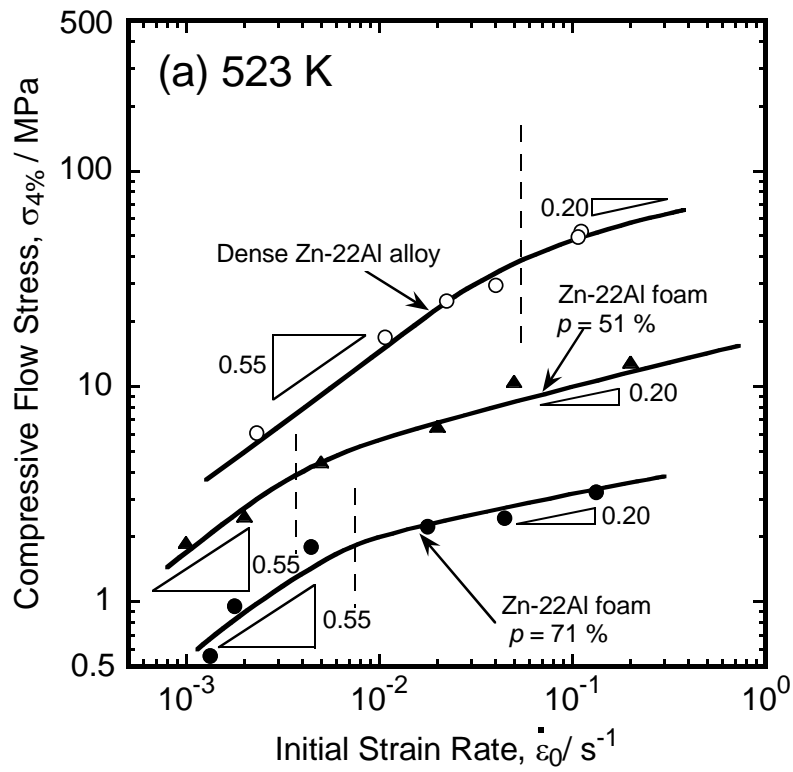


図 5.8 523 K における(a)圧縮変形応力と初期ひずみ速度の関係 (b)エネルギー吸収量と初期ひずみ速度の関係



## 5.4 考察

### 5.4.1 Zn-22Al 合金の超塑性特性

高温圧縮試験結果より、ポーラス Zn-22Al 合金の  $m$  値は緻密材と同様の値を示した。これはポーラス Zn-22Al 合金が超塑性特有の粒界すべりにより変形が進行したためである。しかし、領域 II のひずみ速度範囲が緻密材と比較して約 1 桁低くなった。この領域 II のずれは、ポーラス Zn-22Al 合金のセル壁で局所的に不均一変形が起こったことに起因していると考えられる。

図 5.10 に、 $p = 51\%$  の高温圧縮試験において、0%、8%、16% ひずみを加えたときのその場観察結果を示す。初期ひずみ速度は  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  である。ひずみを加えていくにしたがって、試験片表面で観察される気孔の一部が変形しており、それが破線のように圧縮方向に対して垂直方向に広がっているのが確認できる。ある程度変形が進むとまた別の場所で変形帯が形成されている。図 5.11 に圧縮試験片に生じる局所変形の模式図を示す。一般的にポーラス金属の圧縮挙動は、このような局所的な変形帯、すなわち変形バンドを形成して変形しており、これが高温環境下でも観察されることが報告されている[5,6]。このような局所変形が生じる場合、初期ひずみ速度ではなく局所ひずみ速度を考慮する必要がある。変形バンドが幅  $B$  で進行すると仮定すると、局所ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_L$  と初期ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_0$  の関係は式 (5.1) で表すことができる。

$$\dot{\epsilon}_L = \frac{L}{B} \dot{\epsilon}_0 \quad (5.1)$$

この式よりポーラス金属の変形において、初期ひずみ速度よりも局所ひずみ速度を用いるべきであると考えられる。緻密材の場合、均一に変形するので、 $B = L$  となる。図 5.10 より、変形バンドの幅  $B$  は約 1.2 mm であり、平均気孔径  $d_a$  とほぼ一致した。変形バンドの大きさはセルサイズと一致するはずであるが、本研究ではそれを平均気孔径  $d_a$  と等しいと見なし、以降の計算を行った。

図 5.12 に 523 K と 298 K における圧縮変形応力と局所ひずみ速度の両対数関係を示す。すべての試験温度、気孔率においてポーラス Zn-22Al 合金の領域 II と領域 III の境界が緻密材と一致していることがわかる。したがって、ポーラス Zn-22Al 合金の変形特性を評価する場合、局所ひずみ速度を考慮しなければならないことが明らかになった。

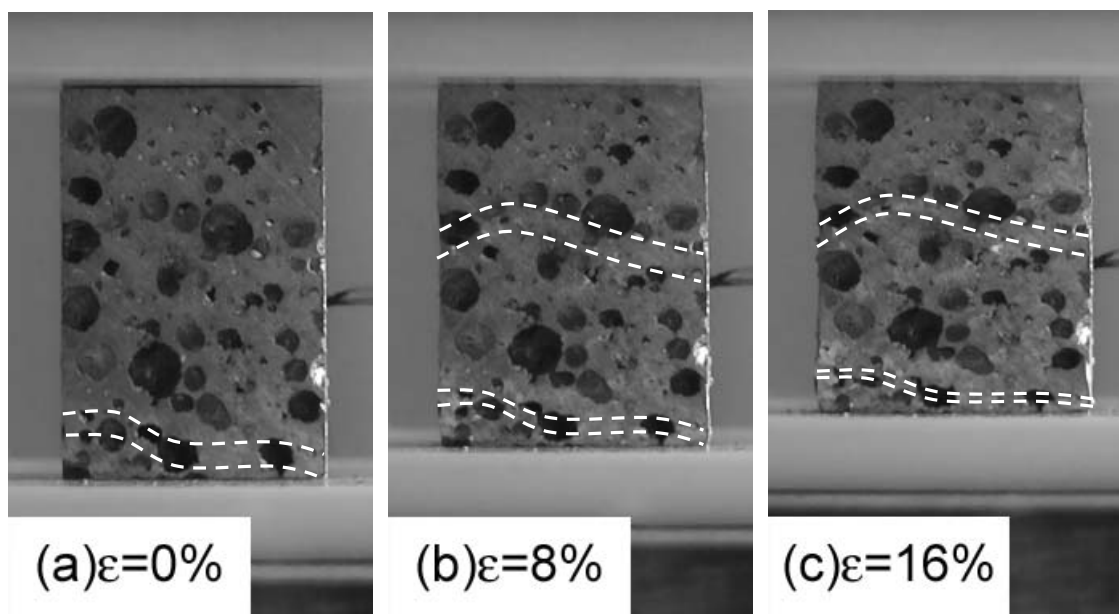


図 5.10 気孔率 51%の試験片の 523 K における圧縮試験のその場観察結果

圧縮ひずみ(a)  $\varepsilon = 0\%$  (b)  $\varepsilon = 8\%$  (c)  $\varepsilon = 16\%$

破線は変形バンドを示す

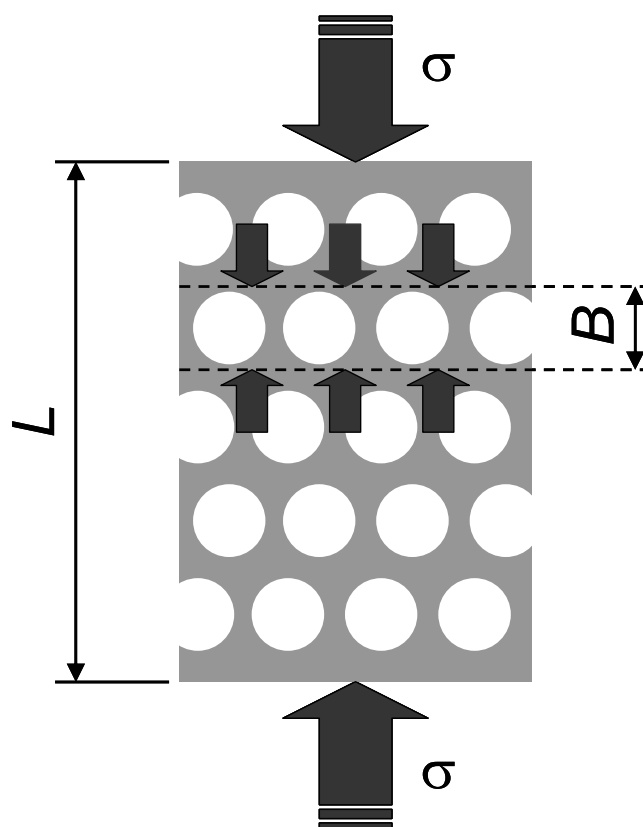


図 5.11 ポーラス金属の局所変形の模式図

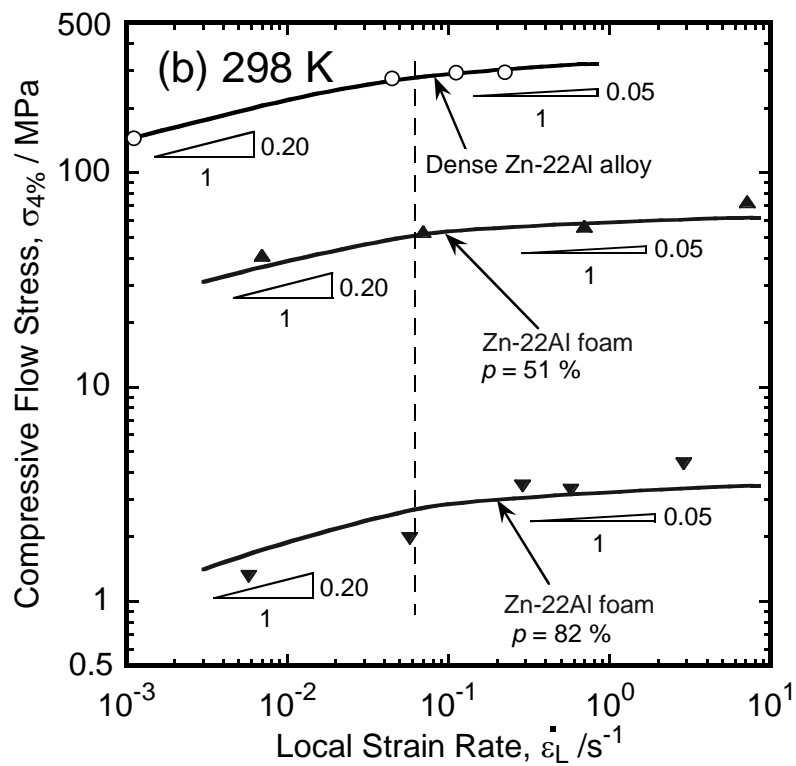
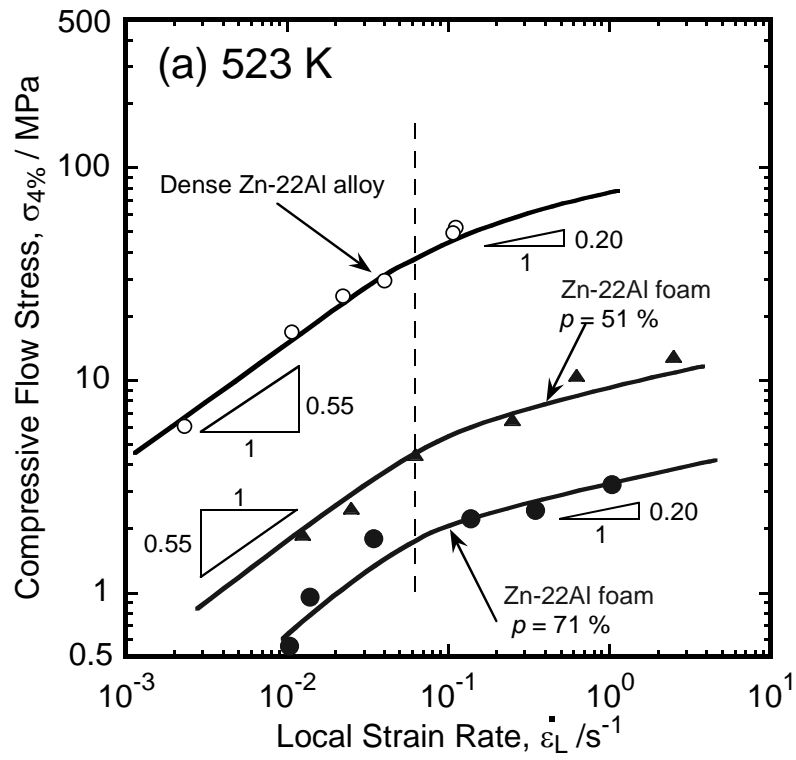


図 5.12 (a)523 K 及び(b)298 K における圧縮変形応力と局所ひずみ速度の関係

#### 5.4.2 ポーラス Zn-22Al 合金の構成方程式

図 5.13 に 523 K と 298 K における圧縮変形応力と相対密度の両対数関係を示す。局所ひずみ速度にかかわらず、523 K では 2.0、298 K では 2.9 の傾きを示した。ポーラス金属において、相対密度  $\rho^*/\rho_s$  と変形応力  $\sigma$  の関係は、以下の式(5.2)で表される[7]。

$$\sigma \propto \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^n \quad (5.2)$$

ここで、 $n$  は相対密度依存指数である。この値はユニットセルモデルの変形モードを解析することで理論的に得られる[8,9]。図 5.14 に示されるような一辺が  $l$ 、セル壁の厚さが  $t$  の立方体のクローズドセル型ユニットセルモデルを仮定し、そこに圧縮応力  $\sigma$  がかかるとする。

Gibson と Ashby の解析によると、クローズドセル型ポーラス材料におけるセルの変形は、均一な厚さのセル壁が変形するというより、セル表面、つまりセル膜の引張とセル稜の曲げを含んでいる。これは溶湯発泡法における製造中のドレナージによってセル表面がセル稜よりもはるかに薄くなるためである。しかしながら、本研究で作製されたポーラス Zn-22Al 合金は従来の溶湯発泡法で作製されたポーラス金属よりもセル壁の厚さがほぼ均一となっている。したがって、本研究におけるポーラス Zn-22Al 合金のセル変形は均一なセル壁が図 5.15 のように降伏、曲げ、座屈を含むものとする。図 5.14 のユニットセルモデルの相対密度  $\rho^*/\rho_s$  は、式(5.3)となる。

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = 3\frac{t}{l} - 3\left(\frac{t}{l}\right)^2 + \left(\frac{t}{l}\right)^3 \quad (5.3)$$

セル壁の厚さ  $t$  に対してセルの一辺  $l$  が非常に大きいとき、右辺の第 2、3 項は第 1 項と比較してほぼ 0 となり、

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} = 3\frac{t}{l} \quad (5.4)$$

と近似することができる。最初にセル壁の降伏について考える。ひずみの進行に従いセル壁が厚くなるようにセル壁が降伏によって変形するとき、塑性変形の付加荷重  $F_y$  はセル壁一面当たりの断面積が  $lt$  であり  $lt\sigma_{ys}$  ( $\sigma_{ys}$ : セル壁材料の降伏応力)に比例するため、セル壁が降伏する臨界応力  $\sigma_y$  は式(5.5)となる。



$$\sigma_y = \frac{F_y}{l^2} = 4\sigma_{ys} \frac{t}{l} \quad (5.5)$$

式(5.5)に式(5.4)を加え、 $\sigma_{ys}$ を一定とすると、式(5.6)の関係が得られる。

$$\sigma_y \propto \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (5.6)$$

次にセル壁の曲げについて考える。両端支持梁と仮定したセル壁が集中負荷荷重  $F_p$  によって曲げ変形するとき、最大曲げモーメント  $M_p$  は式(5.7)のような関係となる。

$$M_p = \frac{2\sigma_{ys}I}{t} = \frac{\sigma_{ys}t^2l}{6} = \frac{F_p l}{2} \quad (5.7)$$

ここで、 $I$  は断面 2 次モーメントである。負荷応力  $\sigma_p$  は  $F_p/l^2$  に比例するため、式(5.8)となる。

$$\sigma_p \propto \sigma_{ys} \left( \frac{t}{l} \right)^2 \quad (5.8)$$

式(5.8)に式(5.4)を加え、 $\sigma_{ys}$ を一定とすると、式(5.9)の関係が得られる。

$$\sigma_p \propto \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \quad (5.9)$$

最後にセル壁の座屈について考える。両端回転支持と仮定したセル壁が臨界負荷荷重  $F_{cr}$  によって座屈するとき、Eular の式より式(5.10)のような関係となる。

$$F_{cr} = \frac{\pi^2 EI}{l^2} \quad (5.10)$$

ここで、 $E$  はセル壁材料のヤング率である。負荷応力  $\sigma_b$  は  $F_{cr}/l^2$  に比例し、断面 2 次モーメント  $I$  は  $lt^3/12$  であるため、式(5.11)となる。

$$\sigma_b \propto E \left( \frac{t}{l} \right)^3 \quad (5.11)$$

式(5.11)に式(5.4)を加え、 $E$ を一定とすると、式(5.12)の関係が得られる。

$$\sigma_b \propto \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^3 \quad (5.12)$$

したがって、セル壁が降伏、曲げ、座屈によって変形するとき、理論的な  $n$  の値は式(5.6)、(5.9)、(5.12)よりそれぞれ 1、2、3 となる。図 5.13 より、523 K での  $n$  は 2.0 で、セル壁は主に曲げによって変形すると考えられる。また、298 K での  $n$  は 2.9 で、変形の大部分が座屈で支配されると考えられる。

ポーラス金属の変形において、変形部でのひずみ速度は局所ひずみ速度となるため、式(1.2)の  $\dot{\epsilon}$  を  $\dot{\epsilon}_L$  とし、式(5.1)を代入すると

$$\sigma = K \left( \frac{L}{B} \right)^m \dot{\epsilon}_0^m \quad (5.13)$$

となる。さらに、この式に式(5.2)を加えると

$$\sigma = C \left( \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^n \left( \frac{L}{B} \right)^m \dot{\epsilon}_0^m \quad (5.14)$$

となる。ここで、 $C$  は温度や結晶粒径に依存する定数である。このように、従来のポーラス金属の関係式である式(5.2)に、 $m$  値や局所変形を加えた新たな構成方程式を導出した。図 5.16 に、相対密度で補正した圧縮変形応力と局所ひずみ速度の関係を示す。本研究における結果は式(5.14)により近似できることが確認された。

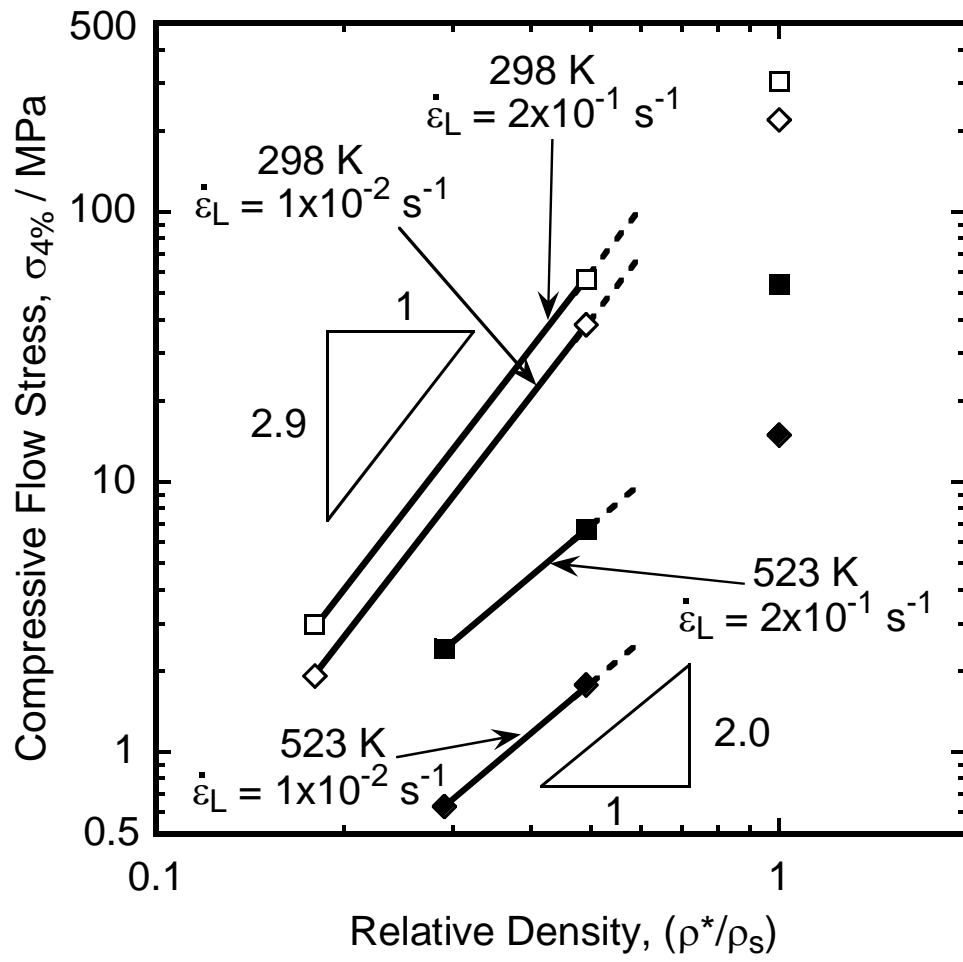


図 5.13 圧縮変形応力と相対密度の関係

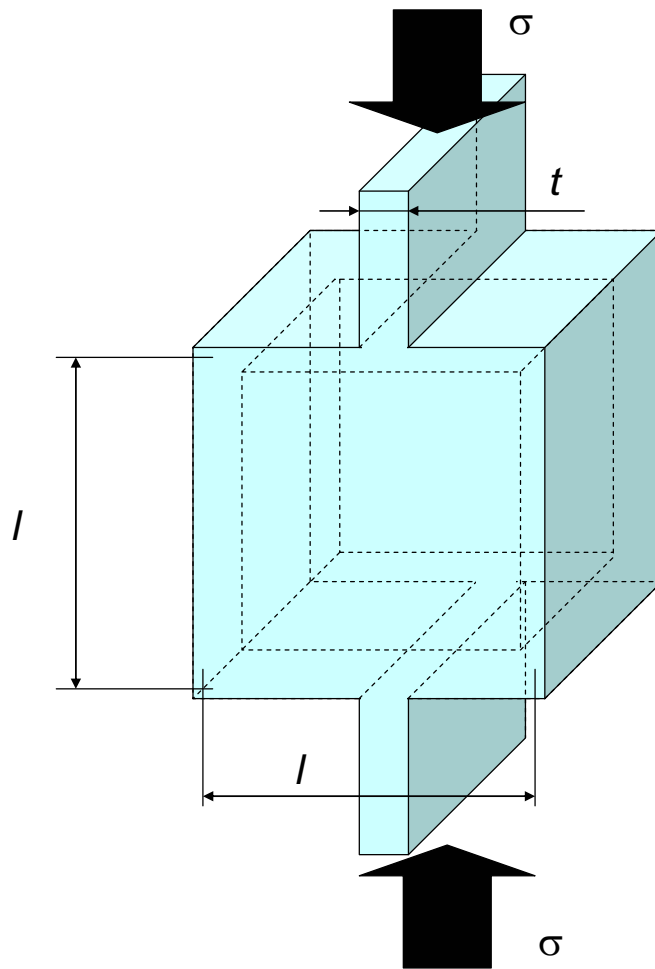


図 5.14 クローズドセル型ユニットセルモデル

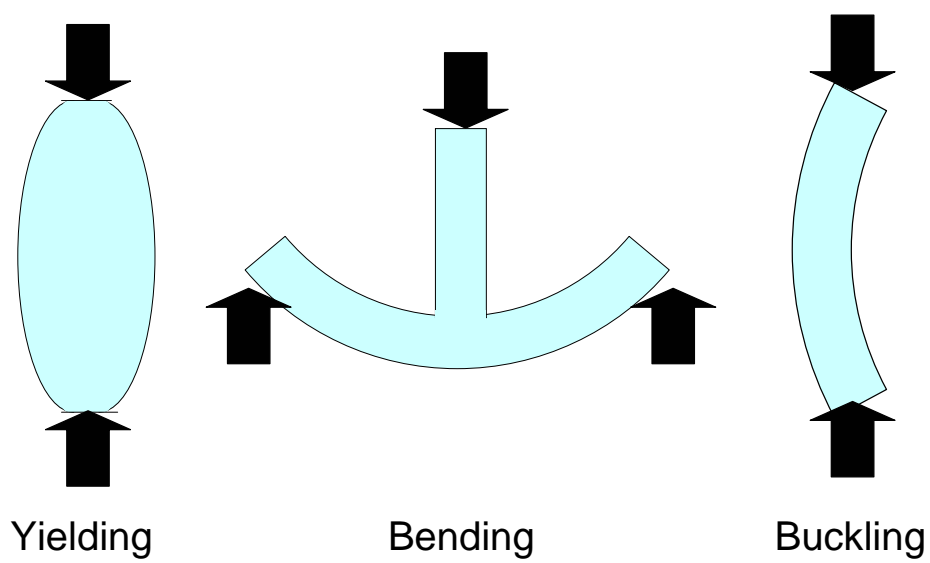


図 5.15 ユニットセルモデルの変形モード

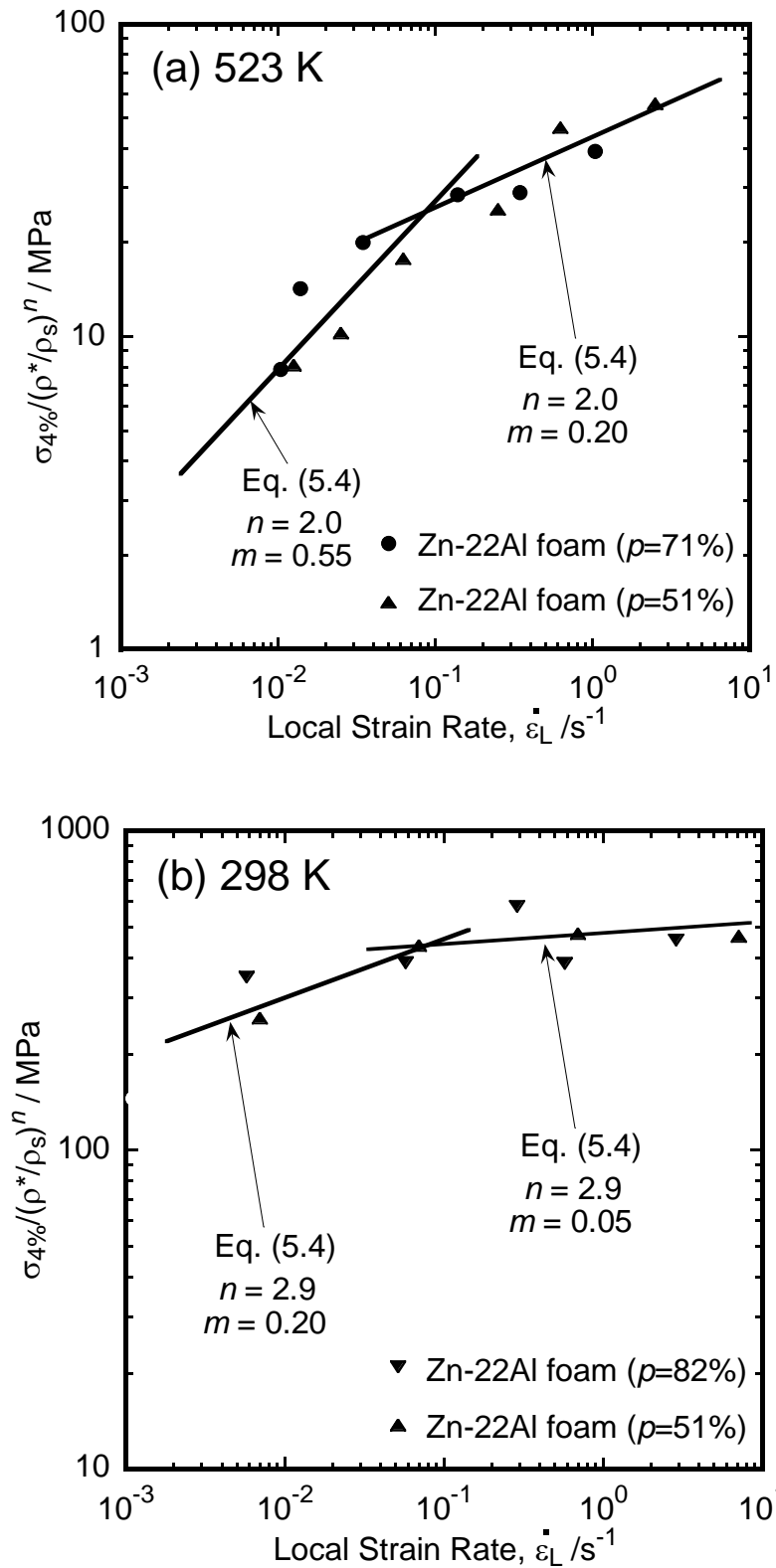


図 5.16 (a)523 K、(b)298 K における補正圧縮変形応力( $\sigma_{4\%}/(\rho^*/\rho_s)^n$ )と局所ひずみ速度の関係

## 5.5 結言

異なる気孔率のポーラス Zn-22Al 超塑性合金を用いて、高温試験を行い、ひずみ速度感受性指数( $m$  値)が高温変形機構に及ぼす影響を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) 高温引張において、ポーラスアルミニウムより高い伸びを示したが、超塑性伸びのような高い伸びが得られなかった。
- (2) 初期ひずみ速度の増加とともに、圧縮変形応力やエネルギー吸収量が大きく上昇した。これはセル壁が超塑性特有の粒界すべりを起こしたためである。
- (3) 523 K におけるポーラス Zn-22Al 合金の  $m$  値は領域 II で 0.55、領域 III で 0.20 となり、緻密材と同様の値を示したが、領域 II と領域 III の境界が約 1 桁低くなった。これは局所変形が起こることにより、初期ひずみ速度よりも局所ひずみ速度が大きくなったためである。
- (4) 523 K における相対密度依存指数は 2.0 となり、セル壁は主に曲げによって変形が進行すると考えられる。
- (5) 従来のポーラス金属の変形応力と相対密度の関係式に、 $m$  値と局所変形を加え、式(5.14) のような新しい構成方程式を導出した。

## 第 5 章参考文献

- [1]C. R. D. Biswas and G. S. Murty: "The Effect of Processing History on Superplasticity in the Zn-Al Eutectoid Alloy", Transactions of the Japan Institute of Metals 13 (1972) 8-12.
- [2]F. A. Mohamed, M. M. I. Ahmed and T. G. Langdon: "Factors influencing ductility in the superplastic Zn-22 Pct Al eutectoid", Metallurgical and Materials Transactions A 8 (1977) 933-938.
- [3]M. Furukawa, Y. Ma, Z. Horita, M. Nemoto, R. Z. Valiev and T. G. Langdon: "Microstructural characteristic and superplastic ductility in a Zn-22%Al alloy with submicrometer grain size", Materials Science and Engineering A 241 (1998) 122-128.
- [4]T. Tanaka, K. Makii, A. Kushibe and K. Higashi: "Room Temperature Deformation Behavior of Zn-22mass% Al Alloy with Nanocrystalline Structure", Materials Transactions 43 (2002) 2449-2454.
- [5]E. W. Andrews, J.-S. Huang and L. J. Gibson: "Creep behavior of a closed-cell aluminum foam", Acta Materialia 47 (1999) 2927-2935.
- [6]M. Hakamada, T. Nomura, Y. Yamada, Y. Chino, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: "Compressive deformation behavior at Elevated Temperatures in a Closed-Cell Aluminum Foam", Materials Transactions 46 (2005) 1677-1680.
- [7]L. J. Gibson and M. F. Ashby: "Cellular Solids: Structure and Properties", 2nd ed., (Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1997).
- [8]L. J. Gibson: "The mechanical behaviour of cancellous bone", Journal of biomechanics 18 (1985) 317-328.
- [9]M. Hakamada, Y. Asao, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: "Density dependence of the compressive properties of porous copper over a wide density range", Acta Materialia 55 (2007) 2291-2299.





## 第6章 結論

クローズドセル型ポーラス金属の母材として Zn-22Al 超塑性合金に着目し、エネルギー吸収特性や塑性加工性に優れたポーラス Zn-22Al 超塑性合金の開発を試みた。その結果、得られた結論を以下に示す。

粉末法によりポーラス Zn-22Al 合金を作製し、発泡条件による気孔率やセル形態の変化を調査した結果、発泡温度 873 K、保持時間 1200 s、TiH<sub>2</sub> 添加量 2 mass% の条件で、気孔率 70% のポーラス Zn-22Al 合金を作製することができた。

気孔は楕円形状で、平均気孔径 1.2 mm、平均気孔アスペクト比 0.48、ホットプレス方向に対する平均配向角度は 88° であり、異方性が確認された。これは、一軸圧粉することによってプリカーサに異方性が生じたためと考えられる。

粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金を室温圧縮試験した結果、圧縮方向によるプラトー応力の異方性が強く現れた。

圧縮方向による機械的性質の異方性は、Huber モデルにしたがうことが確認された。

室温圧縮における補正プラトー応力より算出したひずみ速度感受性指数( $m$  値)は  $m = 0.13$  で、緻密材と同様の値を示した。圧縮方向による  $m$  値の違いが見られなかったことより、 $m$  値はセル形態の異方性ではなく、セル壁の材質のみに影響することが明らかになった。

溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金を作製し、発泡条件による気孔率やセル形態の変化を調査した結果、発泡温度 753 K、保持時間 20 s、TiH<sub>2</sub> 添加量 1 mass% の条件で、気孔率 73% のポーラス Zn-22Al 合金を作製することができた。

気孔形状は等方的で、平均気孔径が 2.2 mm、標準偏差 1.78 mm の均一なセル形態が確認された。

発泡温度が低くなると 753 K で溶湯が半凝固状態となり、粘度が大きくなることで重力による溶湯の排水(ドレナージ)が抑制されるため気孔率が増加するが、さらに低くなると発泡が抑制されるため気孔率が減少することを明らかにした。

溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金を室温圧縮試験した結果、圧縮方向による異方性はほとんど現れなかった。

室温圧縮におけるプラトー応力より算出した  $m$  値は  $m = 0.14$  で、緻密材と同様の値を示した。

$3.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  という高いひずみ速度において、ポーラスアルミニウムと比較して 2.4 倍のエネルギー吸収量を示した。これはポーラスアルミニウムより高い  $m$  値を有するためである。

発泡安定化のためアルミナ粒子を添加し溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金を作製し、アルミナの粒子径や添加量による気孔率やセル形態の変化を調査した。その結果、アルミナ粒子径  $1 \text{ }\mu\text{m}$ 、添加量 2 vol.% の条件で、気孔率 67%、平均気孔径  $2.0 \text{ mm}$  のポーラス Zn-22Al 合金を作製することができた。

粒子径の小さいアルミナを添加することは、発泡の安定化により効果的であることが明らかになった。

溶湯法で作製されたアルミナ粒子添加ポーラス Zn-22Al 合金を室温圧縮試験した結果、アルミナ粒子を添加した発泡体は分散強化により、無添加の発泡体と比較して高い変形応力を示すことがわかった。

アルミナ粒子添加ポーラス Zn-22Al 合金の  $m$  値は  $m = 0.08$  となった。これは、粒子の分散により粒界すべりが抑制されたためと考えられる。

溶湯発泡法で作製したポーラス Zn-22Al 合金を用いて  $523 \text{ K}$  において高温圧縮試験を行い、超塑性特性を調査した結果、超塑性変形により延性的な圧縮挙動を示した。

気孔率にかかわらず低ひずみ速度域において  $m = 0.55$ 、高ひずみ速度域において  $m = 0.20$  であり、緻密な Zn-22Al 合金と同様の高い  $m$  値を示したが、局所的な変形バンドが形成しているため初期ひずみ速度よりも局所ひずみ速度を用いて変形を定式化しなければならないことを明らかにした。

高温圧縮における相対密度依存性指数は 2.0 で、セル壁は主に曲げによって進行すると考えられる。

従来のポーラス金属の変形応力と相対密度の関係式に  $m$  値と局所変形の要素を加え、 $m$  値が高いポーラス Zn-22Al 合金の変形挙動を定量的に説明できる新しい構成方程式を導出した。この構成方程式は、従来のポーラス金属の変形にも適用することができ、ポーラス Zn-22Al 合金のような  $m$  値が高い材料を用いることで局所変形の要素が必要であることが初めて明らかになった。

以上のように、粉末法、溶湯発泡法によりポーラス Zn-22Al 合金の作製とアルミナ粒子による気泡の安定化が可能であり、その動的なエネルギー吸収特性および高温における超塑性特性が明らかになった。ポーラス金属は優れた衝撃吸収特性を有するが、コストの高さや塑性加工の難しさから、今一步のところで構造部材への実用化がされていない分野が数多く存在する。このような状況において、本研究における超塑性特性を有するポーラス Zn-22Al 合金は、自動車のクラッシュボックス、航空機、ロケットなどの輸送機の衝撃吸収用構造部材だけでなく、複雑形状に加工できるポーラス金属として断熱部材、室温超塑性特性を利用した制振部材などの多様なアプリケーションへの発展を実現することが期待できる。

# 研究業績

## 1. 学術論文（査読あり）

No.	論文名	掲載誌	巻, 号, 頁	発行年	著者
1.	ポーラス Zn-22Al 超塑性合金におけるひずみ速度に依存した高温変形機構の解明	日本金属学会誌	78 号, 2 号, pp. 68-74	2014	<u>関戸健治</u> , 北菌幸一
2.	溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 超塑性合金のセル形態に及ぼす発泡条件の影響	日本金属学会誌	77 巻, 11 号, pp. 497-502	2013	<u>関戸健治</u> , 北菌幸一
3.	粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 超塑性合金の異方的圧縮挙動	日本金属学会誌	75 巻, 5 号, pp. 297-301	2011	<u>関戸健治</u> , 瀬尾哲平, 北菌幸一

## 2. 国際会議

No.	論文名	会議名	巻, 号, 頁	発行年	著者
1.	Strain rate sensitivity and high temperature deformation mechanisms of cast Zn-22Al alloy foams	8th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam) 2013	<in press>	2013	Koichi Kitazono and <u>Kenji Sekido</u>
2.	Effect of porosity on tensile and compressive deformation of superplastic Zn-22Al alloy foam	International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM) 2012	Vol. 735, pp. 73-78	2013	<u>Kenji Sekido</u> and Koichi Kitazono
3.	Superplastic deformation of Zn-22Al alloy foam	7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam) 2011	pp. 133-138	2011	<u>Kenji Sekido</u> , Naoki Ishikawa and Koichi Kitazono
4.	Superplasticity of particles dispersed Zn-22Al alloy foams	7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam) 2011	pp. 163-168	2011	Naoki Ishikawa, <u>Kenji Sekido</u> and Koichi Kitazono
5.	Energy absorption capability of Zn-22Al superplastic alloy foam manufactured through melt foaming process	International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM) 2009	Vol. 433, pp. 287-290	2010	<u>Kenji Sekido</u> , Teppei Seo and Koichi Kitazono

### 3. 国内会議

No.	論文名	会議名	巻, 号, 頁	発行年	著者
1.	ポーラス Zn-22Al 合金の超塑性特性に及ぼすセル形態の影響	塑性加工連合講演会 (第 63 回)	pp. 377-378	2013	関戸健治, 北菌幸一
2.	局所ひずみ速度を用いたポーラス Zn-22Al 超塑性合金の高温圧縮特性の評価	日本金属学会春期講演大会 (第 152 回)	303 (DVD-ROM)	2013	関戸健治, 北菌幸一
3.	ポーラス Zn-22Al 合金の高温変形挙動におよぼす気孔率の影響	塑性加工春季講演会 (第 43 回)	pp. 375-376	2012	関戸健治, 北菌幸一
4.	アルミナ粒子の添加によるポーラス Zn-22Al 超塑性合金のセル形態および機械的性質の変化	日本金属学会春期大会 (第 150 回)	473 (DVD-ROM)	2012	関戸健治, 石川直樹, 北菌幸一
5.	ポーラス Zn-22Al 合金の高温変形におけるひずみ速度の影響	日本金属学会秋期大会 (第 149 回)	385 (DVD-ROM)	2011	関戸健治, 石川直樹, 北菌幸一
6.	ポーラス Zn-22Al 合金の超塑性変形	塑性加工連合講演会 (第 62 回)	pp. 535-536	2011	関戸健治, 北菌幸一
7.	ポーラス Zn-22Al 合金の高温変形	高温強度と組織形成の材料科学研究会	-	2011	関戸健治, 北菌幸一
8.	ポーラス Zn-22Al 合金のセル形態に及ぼす溶湯粘性の影響	日本金属学会春期大会 (第 148 回)	402	2011	関戸健治, 北菌幸一
9.	ポーラス Zn-22Al 合金の室温超塑性特性に及ぼす結晶粒径の影響	日本金属学会秋期大会 (第 147 回)	444, p. 315	2010	関戸健治, 石川直樹, 北菌幸一
10.	溶湯発泡法によるポーラス Zn-22Al 超塑性合金の創製	高温強度と組織形成の材料科学研究会	-	2010	関戸健治, 北菌幸一
11.	溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金の圧縮特性に及ぼす結晶粒径の影響	日本金属学会春期大会 (第 146 回)	345, p. 320	2010	関戸健治, 北菌幸一
12.	ポーラス Zn-22Al 超塑性合金のエネルギー吸収特性	先進材料の高温強度と組織研究会	-	2009	関戸健治, 北菌幸一
13.	溶湯発泡法により作製されたポーラス Zn-22Al 超塑性合金の優れたエネルギー吸収特性 (優秀ポスター受賞)	日本金属学会春期大会 (第 144 回)	54, p. 451	2009	関戸健治, 瀬尾哲平, 北菌幸一
14.	鋳造法によるポーラス Zn-22Al 超塑性合金の作製とそのセル形態	日本金属学会秋期大会 (第 143 回)	149, p. 195	2008	関戸健治, 瀬尾哲平, 北菌幸一

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、お忙しい中多くの方々のご指導、ご助言を戴きました。ここに深く感謝申し上げます。

首都大学東京大学院システムデザイン研究科の北菌幸一准教授には、本研究の機会を与えてくださり、長期にわたって討論ならびに多大なるご指導やご助言を戴きました。心より深く感謝申し上げます。

株式会社神戸製鋼所には、本研究における出発材料である Zn-22Al 合金をご提供戴きました。心より感謝申し上げます。

溶湯攪拌のトルク計測装置製作にあたり、早稲田大学基幹理工学部の鈴木進補教授には、有益な助言を戴きました。心より感謝申し上げます。

群馬大学工学部の鈴木良祐助教には、多くのご助言や暖かい励ましのお言葉を戴き、大変お世話になりました。深くお礼申し上げます。

北菌研究室の先輩、後輩方、特に瀬尾哲平さんと石川直樹さんには、実験の協力やアドバイスなどを数多く戴き、自分を支えてくださいました。さらに楽しく充実した研究生活を過ごすことができました。ありがとうございます。

最後に、生活が苦しいにもかかわらず 28 年間、何不自由なく育てて戴きました両親に深く感謝いたします。本当にありがとうございました。